

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

E.A.P. DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Aplicación de las Arcillas en el tratamiento de Efluentes
Electroquímicos**

TESIS

para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico

AUTOR

Gisela Belén Zárate Anchante

ASESOR

Ana María Osorio Anaya

Lima – Perú

2005

Mi especial reconocimiento y gratitud a los señores miembros del jurado por los aportes y sugerencias hechas en el presente trabajo.

Presidente: Dr. Ricardo Felipe Lama Ramírez.

Miembro : Ing. Julio Javier Armijo Carranza.

Asesor : Ing. Ana María Osorio Anaya.

Fecha de sustentación: 22 de Diciembre del 2005

A mi esposo Manuel y a mi menor hijo,
por su comprensión y constancia.

A mis queridos padres: Matilde y Ernesto,
por el cariño, apoyo y paciencia.

A mis hermanas por el cariño y apoyo
constante

1. RESUMEN

El presente trabajo de investigación experimental, propone una alternativa para la remoción de iones cinc y cobre presentes en los Efluentes Electroquímicos, usando como agentes descontaminantes arcillas naturales peruanas.

Para tal fin, se han utilizado cuatro arcillas del tipo montmorillonita previamente identificadas a través de patrones de difracción de rayos X.

El trabajo constó de dos partes, cada una de las cuales se detallan a continuación:

En primer lugar, las muestras tratadas fueron patrones de soluciones de cinc y cobre en concentraciones que iban desde 25 a 500 ppm. y 50 a 1000 ppm. respectivamente.

La relación masa de arcilla / volumen de solución se fijó en 5 gramos/ 200 mL, estableciéndose el tiempo de agitación en una hora para todos los casos.

Trabajando con una arcilla de tipo sódica, los porcentajes de remoción de iones Zn^{+2} alcanzados en la mayor parte de las pruebas superaron el 90%.

Para el caso del cobre, trabajando con una arcilla de tipo cálcica, las remociones obtenidas en la mayoría de los casos estuvieron entre 90 y 99,7 % aproximadamente.

En segundo lugar, se trataron muestras de efluentes procedentes de una empresa electroquímica. Las concentraciones iniciales de los efluentes electroquímicos de cinc variaron entre 10 y 94 ppm. en Zn^{+2} . Por otra parte, las concentraciones iniciales de los efluentes electroquímicos de cobre oscilaron entre 16 y 160 ppm. en Cu^{+2} .

Cuando se trataron las muestras del efluente de cinc, los porcentajes de remoción obtenidos superaron en todos los casos el 98%.

En el tratamiento de las muestras del efluente de cobre, las arcillas de tipo cálcica lograron una eliminación entre el 85,5 y 98,5 % aproximadamente, a valores de pH regulados entre 4-5 con una solución HCl 0,01 M.

De los resultados del porcentaje de iones cinc y cobre removidos después del contacto de las arcillas con las soluciones patrones y posteriormente con los efluentes reales se desprende, que las arcillas montmorillonitas remueven estos iones. Las del tipo cálcicas iones Cu^{+2} en mayor proporción y las montmorilloníticas del tipo sódicas iones Zn^{+2} .

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Planteamiento del problema

Los efluentes de muchas empresas electroquímicas, contienen elevada concentración de elementos nocivos derivados de este tipo de actividad, que forman parte del gran problema de contaminación ambiental que lamentablemente hasta hoy no es controlado.

La cantidad de metales tales como el cinc y el cobre, que se eliminan a través de éste tipo de efluentes superan los parámetros establecidos por las normas técnicas que determinan la presencia de contaminación en el medio ambiente.

Si bien, existen técnicas para tratar los efluentes con el objetivo de disminuir la concentración de estos metales, su elevado costo ha orientado a la búsqueda de métodos más baratos y de fácil aplicación.

Hoy en día se investigan nuevos métodos no convencionales que están dando buenos resultados; se tienen por ejemplo, trabajos de bioadsorción y aquellos basados en el uso de materiales económicos, como las arcillas que por su bajo costo y gran abundancia en nuestro país constituyen un potencial que debe ser aprovechado.

Como referencia de éstos últimos, se cuenta con investigaciones tales como las de:

Griffin et al. (1977), referenciado por Fair & Gaiyer (1996), los cuales encontraron que la remoción de mercurio por arcillas caoliníticas y arcillas montmorillonitas era dependiente del pH, incrementándose cuando se trabaja con rangos que varían entre 2,0-8,0. La fracción de remoción más alta de mercurio fue atribuida a la volatilización y precipitación, encontrándose que la remoción de mercurio en las arcillas montmorilloníticas era cinco veces más grande que en las arcillas caoliníticas.

En nuestro país, también se han desarrollado trabajos de investigación como por ejemplo:

“Evaluación teórico experimental del Intercambio Iónico en arcillas naturales” [11], realizado en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por por la Ing. Ana María Osorio Anaya - Bach. Gisela Belén Zárate A., donde se evaluó la capacidad del intercambio iónico del ión Ca^{+2} por el ión sodio Na^{+1} en función de la concentración del medio y del pH; encontrándose que el intercambio iónico se favorece en mayor proporción en las arcillas montmorilloníticas que en las arcillas caoliníticas (A. Osorio-G. Zárate, 1996).

Existen también estudios de adsorción batch realizados en la Universidad Nacional de Ingeniería, por M.R. Sun Kou y Fayad San Nieto, los cuales, utilizando bentonitas peruanas termo-activadas lograron remover el cromo de los efluentes provenientes del desagüe del proceso de una curtiembre (M. R. Sun, 2000).

Estudios sobre la “Aplicación de las arcillas en la descontaminación de efluentes líquidos” [22], realizado también en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por la Ing. Ana María Osorio A, empleando arcillas en estado natural, logrando remover plomo y cobre de soluciones simuladas (A. María Osorio, 2003).

De forma general se puede constatar que las investigaciones referentes a este tema son relativamente nuevas y ofrecen un prometedor desarrollo.

2.2 Objetivos

Teniendo en cuenta las propiedades de las arcillas, se ha desarrollado el presente trabajo con los objetivos de:

Proponer el uso de las mismas en su estado natural para el tratamiento de estos efluentes por su bajo costo, accesibilidad y abundancia.

Usar las arcillas como agentes descontaminantes en este tipo de efluentes con la finalidad de disminuir la concentración de iones Zn^{+2} y Cu^{+2} que en proporciones mayores a los límites permisibles resultan perjudiciales.

2.3 Justificación

El trabajo es una contribución para que las pruebas y resultados obtenidos sirvan como base para establecer las condiciones que favorezcan la remoción de iones Zn^{+2} y Cu^{+2} usando arcillas como material adsorbente.

La aplicación de los resultados ofrece la posibilidad de brindar conocimientos que faciliten el desarrollo de tecnologías de descontaminación.

Pruebas a nivel piloto servirán para el diseño de un sistema para el tratamiento de éste tipo de efluentes.

La posible utilización de bentonitas como material adsorbente constituye un verdadero potencial en nuestra industria.

3. ESTUDIO DE LAS ARCILLAS

3.1 Definición

Las arcillas son básicamente minerales silicatados de diámetros pequeños. Se caracterizan por la extrema finura de sus partículas (muchas veces coloidales) y por la amplia variación de propiedades físicas, térmicas y de su composición química. Son extremadamente plásticas cuando están húmedas o son mojadas y pueden ser dispersadas en agua fácilmente.

La palabra arcilla es un término que implica tamaño y se refiere a rocas sedimentarias cuyas partículas tienen un diámetro de $1/256$ mm o menos. Científicos especializados en el estudio del suelo han definido las arcillas como: “Sistemas dispersos de los productos coloidales del desgaste de las rocas ocasionados por los agentes atmosféricos, en las cuales predominan partículas de minerales de dimensiones inferiores a 2μ ”.

Estos minerales tienen estructuras cristalinas definidas, por los que se les puede identificar, utilizando para ello la microscopía electrónica, difracción de rayos X y análisis térmico diferencial. Las técnicas de rayos X han demostrado que están constituidas predominantemente por un grupo de sustancias cristalinas denominadas minerales de arcilla y que son en esencia silicatos aluminicos hidratados. En algunos de ellos, el aluminio está parcialmente sustituido por magnesio o hierro, los álcalis y alcalino térreos pueden estar presentes como constituyentes esenciales.

Aunque una arcilla puede estar formada por un único mineral de arcilla, tiene también un cierto número de otros constituyentes que no son plásticos por sí mismos; el principal es el cuarzo, el cuál junto con los feldespatos, carbonatos y micas, representan los restos inalterados de la roca madre. Compuestos de hierro, a menudo óxidos, están frecuentemente presentes y constituyen los principales agentes colorantes de las arcillas. Por todo lo expuesto no existen dos depósitos que tengan exactamente la misma arcilla y frecuentemente muestras distintas de arcillas del mismo depósito difieren entre sí [1, 2, 3, 4].

- **Clasificación de las arcillas**

Aproximadamente el 95,0% de la corteza terrestre está formada por silicatos, los cuales son los constituyentes de rocas ígneas y metamórficas.

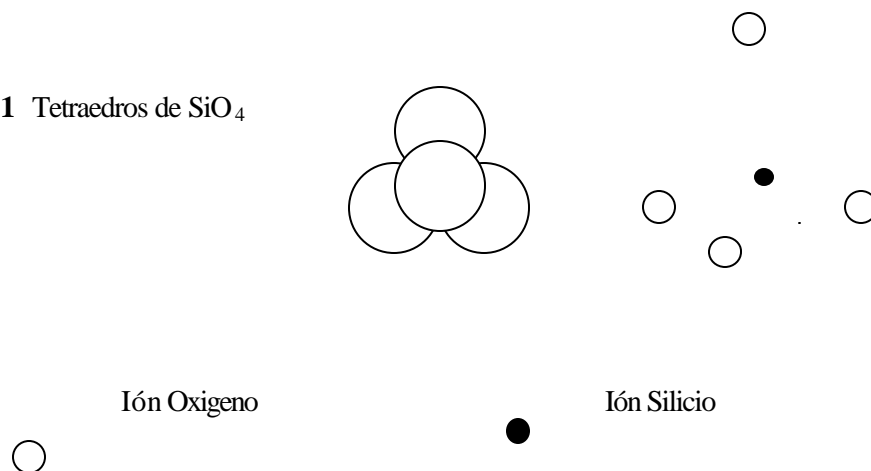
En la corteza terrestre, de cada 100 átomos, más de 60 son de oxígeno, más de 20 son de silicio y de 6 a 7 de aluminio, correspondiendo unos 2 átomos más a cada uno de los elementos: hierro, calcio, magnesio, sodio y potasio.

Así, llegamos a imaginarnos la corteza terrestre como un armazón de iones oxígeno unidos en configuraciones de mayor o menor complejidad por los iones de silicio y aluminio más pequeños y con elevadas cargas.

Los intersticios de ésta red más o menos continua de oxígeno-silicio-aluminio, están ocupados por iones de magnesio, hierro, calcio, sodio y potasio en estados de coordinación propios de sus radios atómicos. Así pues, los minerales que predominan en la corteza terrestre son silicatos y óxidos cuyas propiedades dependen de las condiciones químicas y físicas que fueron originados.

Los silicatos se caracterizan por tener una unidad fundamental básica consistente en cuatro iones oxígeno ubicados en los vértices del tetraedro regular rodeando al ión silicio tetravalente y coordinado por éste.

Fig. 3.1 Tetraedros de SiO_4



El fuerte enlace que une los iones de silicio y oxígeno es literalmente, el cemento que mantiene la corteza terrestre. El enlace entre los iones silicio y oxígeno puede considerarse 50,0% iónico y 50,0% covalente, según el concepto de electronegatividad de Pauling. Aunque en el enlace silicio-oxígeno hay electrones compartidos, la energía total de enlace del ión silicio sigue estando distribuida por igual entre sus cuatro oxígenos más próximos vecinos. De aquí que la fuerza de un enlace silicio-oxígeno sea justamente igual a la mitad de la energía total de enlace disponible del ión oxígeno.

Las propiedades de los silicatos son muy variadas, basados en esto, se recurre a una clasificación estructural según la disposición de los tetraedros de silicio; contándose con los siguientes:

Nesosilicatos : independientes.

Sorosilicatos : cada dos tetraedros comparten un oxígeno (en parejas).

Ciclosilicatos : en anillos .

Inosilicatos : en cadenas sencillas y cadenas dobles.

Filosilicatos : en láminas (hojas).

Tectosilicatos: en armazones.

De ésta clasificación, las arcillas forman parte de los filosilicatos.

Desde el punto de vista estructural, los filosilicatos tienen una clasificación muy variada, en este sentido según Marshall la partícula arcillosa se compone de moléculas laminares, cada una de las cuales se halla integrada a su vez por dos o tres láminas de átomos; que son de dos clases:

Láminas de Sílice	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Tetraedros de Silicio.
Láminas de Alúmina	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Octaedros de Aluminio.

El fundamento de la división consiste en el número de láminas de átomos que forman la molécula laminar y en la naturaleza de la interfase, sirviendo también para la diferenciación específica de la sustitución de iones metálicos como el hierro, calcio, etc.

Es sobre esta base que se hace un intento de clasificación de la siguiente manera:

I Grupo del caolín

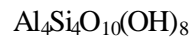
II Grupo de la montmorillonita.

III Grupo de la mica hidratada.

IV Grupo de las arcillas de hidróxidos.

Los grupos I y II nos interesan particularmente por sus propiedades.

La composición de los minerales del grupo del caolín corresponde a la fórmula siguiente:



La composición química expresada como óxidos es como sigue:

SiO ₂	46,5 %
Al ₂ O ₃	39,5 %
H ₂ O	13,9 %

Se presenta usualmente en agregados terrosos y también en cristales aplanados pseudo-hexagonales a veces distinguible al microscopio. De dureza 2 y densidad 2,6. Muestra una diversidad de colores que van desde un blanco, pardo o gris con impurezas hasta perlados si los cristales son gruesos pero generalmente mate y terroso [4, 5].

Recien extraídos son más bien silíceos. Sólo después del lavado la composición química de la arcilla se aproxima a la de la caolinita, este mineral predomina realmente en los caolines.

Una de las fórmulas propuestas para representar la composición química de las montmorillonitas es:



La composición química sin moléculas interlaminares, expresada a través de óxidos es como sigue:

SiO ₂	66,7 %
Al ₂ O ₃	28,3 %
H ₂ O	5,0 %

Son características para su determinación; su aspecto de arcilla, ser untuosa y su capacidad para hincharse y gelatinizarse con el agua. Su dureza varía entre 2-2,5 y su densidad entre 2-2,7 decreciendo al aumentar el contenido de agua.

Usualmente es de color gris pero a veces blanco, amarillo, verde, rosa ó pardo.

La **bentonita**, es una roca formada principalmente por montmorillonita con proporciones variables de sodio, calcio, magnesio y silicio. Estos iones hacen que la arcilla absorba agua con facilidad y se hinche hasta cuatro o cinco veces su volumen en seco. Es extremadamente plástica.

Su fórmula ideal: $(Al_3Mg) Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot x H_2O$

Existen dos tipos básicos:

1. Bentonitas Cálcicas: Llamadas también sub-bentonitas, son arcillas decolorantes naturales y activas. En ellas es permutable el ión calcio. Se disgregan al sumergirse en agua, tienen menor capacidad para absorberla presentando baja hinchabilidad.
2. Bentonitas Sódicas : Denominadas bentonitas hinchables, se caracterizan por su excepcional afinidad por el agua y su capacidad de hinchamiento en su estructura, pudiendo aumentar hasta quince veces su volumen y cinco veces en peso. En ellas es permutable el ión sodio [2, 6, 7].

- **Génesis**

Las rocas ígneas primarias que dieron lugar a las arcillas por envejecimiento

fueron los granitos, gneiss, feldespatos, pegmatitas etc. El envejecimiento de éstas rocas primarias se debió a la acción mecánica del agua, viento, glaciares y movimientos terrestres, colaborando con la acción química el agua, dióxido de carbono, ácido hímico y más raramente gases de azufre y flúor ayudada por temperaturas elevadas.

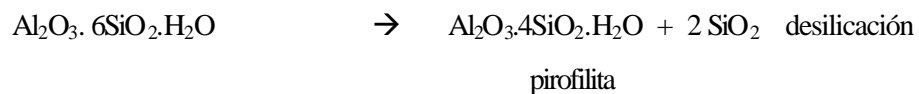
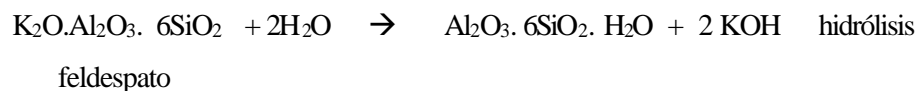
En algunos casos las rocas envejecidas han permanecido en su posición original, éstas son las arcillas residuales. Más frecuentemente los agentes de envejecimiento y otras influencias han transportado las pequeñas partículas y las han depositado en otro lugar.

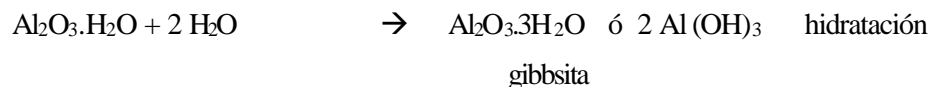
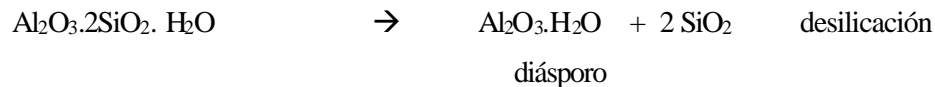
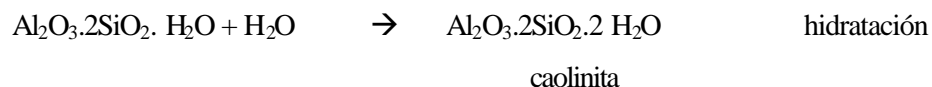
Durante el transporte tiene lugar una diferenciación por tamaños, así como también la mezcla con productos de envejecimiento de otras procedencias. Los depósitos transportados por el viento se conocen como “LOESS” (sedimento arcilloso rico en cuarzo).

Las rocas básicas a partir de las cuales se han formado las arcillas son aluminosilicatos complejos. Durante el envejecimiento éstos se hidrolizan, los iones alcalinos y alcalinos térreos forman sales solubles y son lixiviados, y el resto se componen de aluminosilicatos hidratados de composición y estructura variable, y de sílice libre. Este residuo, es por lo tanto, más refractario que la roca ígnea original.

Asimismo, permanecen en el residuo, partículas de roca inalterada; por ejemplo: feldespato, mica y cuarzo.

Este proceso puede representarse por las siguientes ecuaciones químicas:





La sílice liberada está probablemente hidratada.

En este medio se puede obtener una representación de los procesos.

Estas fórmulas químicas tienen poco significado físico puesto que la mayoría de las sustancias que se consideran existen como moléculas gigantes. El proceso de envejecimiento real debe ser muy complicado [2].

La caolinita se origina al descomponerse otros aluminosilicatos, en especial los feldespatos, por actividades meteóricas o hidrotermales. La alteración hidrotermal de los feldespatos contenidos en granitos ha originado extensos depósitos.

Los minerales del grupo de la montmorillonita se han formado por la descomposición superficial de las rocas, por los agentes atmosféricos, por procesos hidrotermales a baja temperatura, por la alteración del polvo volcánico en capas estratificadas y por la acción de aguas circulantes de origen desconocido a lo largo de fracturas y vetas.

El medio óptimo para la descomposición de los agentes atmosféricos es aquel en el que se encuentran en concentraciones bastante elevadas, el calcio, hierro ferroso y especialmente el magnesio. La proporción de potasio debe ser baja en relación a los mismos.

La presencia de materia orgánica, ejercerá una acción reductora.

Cuando las bases no se eliminan fácilmente, predominan condiciones neutras o ligeramente alcalinas. El medio en que se forma la montmorillonita por meteorización contrasta con el que favorece la formación de la caolinita. Si se

cambia el sistema montmorillonita en otro de oxidación, acaso de ligera acidez, o por lo menos de modo que las bases sean fácilmente lixiviadas, se manifiesta cierta tendencia a formarse la caolinita.

La bentonita es una roca, resultado de la alteración de cenizas volcánicas, por lo general de los tipos silíceos intermedios (latíticos). Comúnmente, restos de feldespato, cuarzo y vidrio volcánico parcialmente inalterados ofrecen pruebas de cuál era la roca matriz.

Casi todas las arcillas adsorbentes, de blanqueo y muchas de las que se emplean como catalizadores son de la familia de la montmorillonita.

En el caso del Perú, las cenizas procedentes de las actividades volcánicas del terciario, después de ser transportadas por acciones eólicas, fueron depositadas en las depresiones del terreno, formando “ceniceros”, posteriormente, una o más transgresiones marinas las sumergieron en aguas tranquilas donde se produjeron las alteraciones que dieron lugar a una reagrupación molecular, bajo la forma de montmorillonita, componente mineralógico de la bentonita. Una regresión final ubicó a éstas en su lugar actual, donde fueron cubiertas por capas de arena eólica, que las ha protegido de la acción deshidratante del sol. El clima seco de la región ha contribuido también a su conservación [1, 6].

- **Estructura de las arcillas**

I. Estructura de los minerales caoliníticos.- El elemento estructural característico de todos los minerales es una capa unitaria constituida por una hoja de tetraedros de sílice y otras de octaedros de alúmina. Las capas son continuas en la dirección **a** y **b**, pero limitadas en la dirección **c**. Esta capa constituida por una hoja tetraédrica y otra octaédrica (capa 1:1), comprende cinco planos que, desde arriba hacia abajo incluyen: O, Si, (O,OH), Al, (OH) de los cuales el (O,OH) y el (OH) son planos compactos.

Los iones de aluminio toman posiciones dioctaédricas entre estos últimos planos, de modo que sólo 2/3 de los lugares disponibles para los cationes están ocupados.

Para la celda unitaria, la fórmula de la capa es $(\text{OH})_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$, con equilibrio entre las cargas negativas y positivas.

Los iones oxígeno libres, de lámina tetraédrica están situados en los ápices de los tetraédros SiO_4 , exactamente encima y en el centro del triángulo formado por los otros tres oxígenos. Todos estos oxígenos y un número de grupos OH igual a su mitad y coplanarios con ellos ocupan los vértices octaédricos próximos a la lámina tetraédrica, mientras que los vértices más lejanos están ocupados todos por hidroxilos. Así es posible que las capas octaédricas y tetraédricas se fusionen al compartir los iones oxígeno e hidroxilo de las láminas individuales.

Cuando solo una lámina octaédrica comparte sus iones con los de una tetraédrica se origina un mineral de estructura bilaminar, como la caolinita.

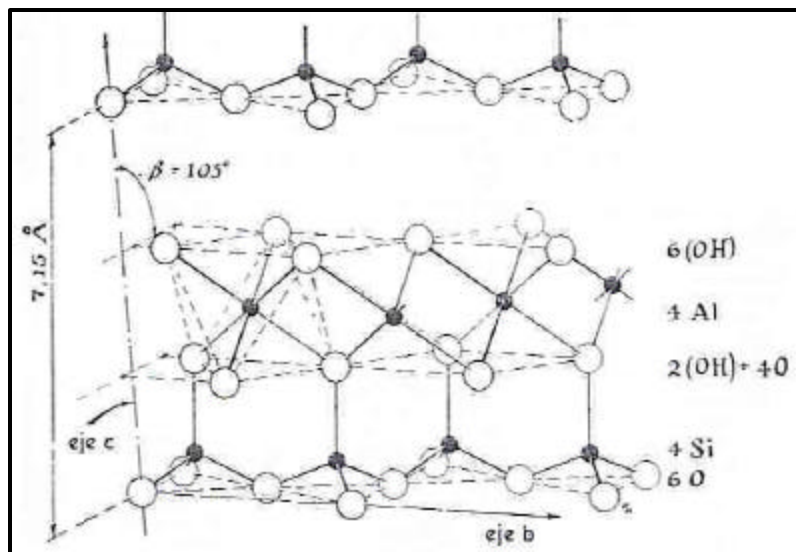


Fig. 3.2 Estructura de la caolinita, $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Una capa tetraédrica Si_4O_{10} enlazada a una octaédrica $\text{Al}_4\text{O}_4(\text{OH})_8$.

- II. Estructura de la montmorillonita.- En un esquema estructural se observa dos hojas de tetraedro de sílice, cuyos oxígenos apicales apuntan hacia la misma dirección y encierran una hoja octaédrica de aluminio. Las hojas

octaédricas y tetraédricas se combinan de tal forma que las puntas de los tetraedros de cada hoja de sílice y los dos planos de OH de la hoja octaédrica forman planos comunes. Los átomos comunes a ambas hojas octaédricas y tetraédricas son oxígenos; sin embargo, tal modelo es eléctricamente neutro y no explica satisfactoriamente ni el hinchamiento en presencia de agua ni la capacidad de cambio de cationes.

Para superar este problema se presentó un modelo de estructura que explica la elevada capacidad de intercambio catiónico de este mineral.

La diferencia con el modelo anterior consiste en que los tetraedros SiO_4 se encuentran alternativamente invertidos y se sustituyen el oxígeno libre, que queda sin neutralizar, por grupos OH [5].

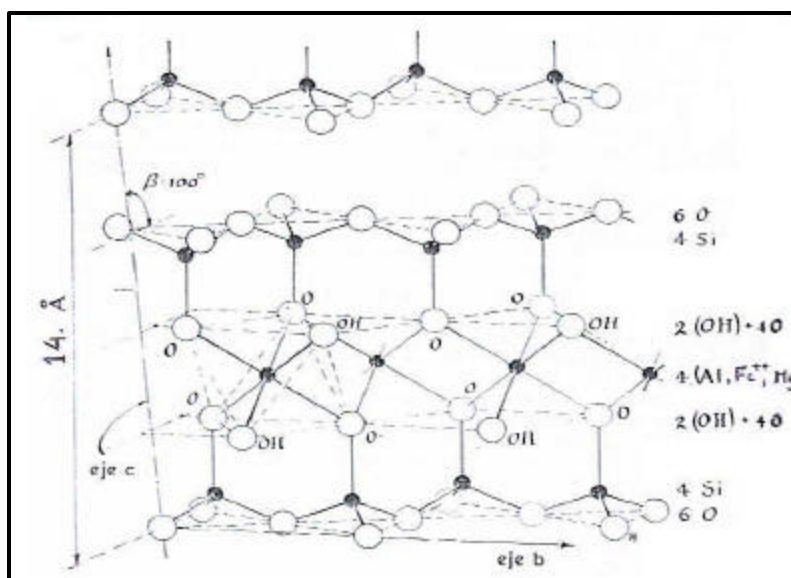


Fig. 3.3 Estructura de la Montmorillonita, $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{OH})_4$. Una capa octaédrica $\text{Al}_4\text{O}_8(\text{OH})_2$ enlazada con dos tetraédricas Si_4O_{10} .

3.2 Propiedades físicas y químicas. Efecto del tamaño de partículas

Puesto que la arcilla se forma mediante la acción de los agentes atmosféricos sobre las rocas, hay muchas variaciones en sus propiedades y en su composición.

Las propiedades, además de depender de la composición, son sensibles al tamaño de las partículas y la forma.

Los minerales de arcilla, poseen numerosas características comunes. Nunca se presentan en cristales macro o microscópicos, excepto los del grupo del caolín; por el contrario suelen formar masas terrosas. Consecuencia de ello es que la dureza no constituye una propiedad determinativa, ya que todos ellos son en apariencia sumamente blandos (la dureza real está entre 2 y 3). Su contenido en agua varía con la humedad atmosférica y su densidad aparente está en relación con dicho contenido, pues decrece al aumentar éste.

Resulta así muy difícil distinguir los minerales arcillosos por sus propiedades físicas; de aquí que la identificación positiva de unos y otros en la fracción arcillosa de los sedimentos sea uno de los problemas que exigen más precisión por parte del mineralogista [5, 8].

Siendo tan diferentes las propiedades físicas y químicas de las diversas variedades de bentonitas que se presentan en la naturaleza, los análisis químicos individuales no son suficientes para dar a conocer, si una bentonita reúne las condiciones requeridas para su utilización en determinado proceso industrial, ya que su adaptabilidad depende de su manera de comportarse como materia prima, ante el conjunto de condiciones peculiares para cada industria, es por eso que muchos productores y consumidores solo confían en sus propias pruebas.

a. Tamaño de Partícula.- Muchas de las propiedades de las arcillas están relacionadas con el tamaño de la partícula y la distribución de tamaños de sus constituyentes. El tamaño de la partícula determina la superficie y por lo tanto la relación con el agua que ocasiona la plasticidad, la viscosidad y la contracción. Aunque muchas propiedades de la arcilla están relacionadas con el tamaño de partícula, desgraciadamente no son funciones lineales.

Esta falta de linealidad de las propiedades de las arcillas con los tamaños de partículas hace esencial el control de los tamaños y su distribución en un producto industrial, puesto que las variaciones pueden dar lugar a resultados imprevisibles. El conocimiento del contenido en la fracción mas fina proporciona información sobre la arcilla coloidal activa presente.

La granulometría tiene una gran influencia en las reacciones en estado sólido, en cuyas condiciones, cuanto mayor es la superficie mas rápida es la reacción, similarmente sucede en las reacciones sólido-líquido. Para tales propósitos es de máxima utilidad el conocimiento de la superficie. La cohesión de las partículas en un sistema con tamaños de partículas variables depende de la empaquetadura y por lo tanto de la granulometría. En la montmorillonita de grano finísimo, todo el mineral de arcilla se concentra en la fracción de tamaño mínimo.

- b. pH.- Cuando se determina el pH de las arcillas debe dedicarse una atención considerable a la preparación de las muestras.

Barker y Truog demostraron que el pH de la arcilla varía con la relación de arcilla-agua y con la magnitud del tiempo que la arcilla ha permanecido en contacto con la misma junto con la velocidad de agitación de la mezcla.

El pH aumenta con la dilución creciente por agua. Pero la variación no es regular ni puede predecirse para una arcilla a partir de datos correspondientes a otra.

El pH junto con otras propiedades de un yacimiento de arcilla puede variar mucho en poco tiempo cuando hay proliferación de bacterias.

- c. Hinchamiento e Hidratación.- Aunque la hidratación ocurre con independencia el tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación si está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las montmorillonitas tienen una gran capacidad de hinchamiento teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de sus propiedades coloidales. Si por el contrario contiene calcio o magnesio como cationes de cambio, su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

- d. Propiedad de Adsorción.- Una de las propiedades de las partículas de arcilla son los fenómenos de adsorción. Las pequeñísimas partículas de los

minerales de arcilla exhiben propiedades “coloidales”, derivadas de la naturaleza cargada de sus superficies.

En la superficie se produce la adsorción de iones. La partícula adquiere carga y afecta a otras partículas. Estas cargas aparecen debido a dos causas como mínimo:

1. Enlaces rotos, debidos a la subdivisión del cristal gigante.
2. Cargas residuales en la red debidas a la estructura desordenada que contiene iones de valencia incorrecta.

La primera causa interviene forzosamente en todos los minerales de arcilla, si bien con frecuencia no es la más importante cuantitativamente. Se ha demostrado que los minerales de arcilla poseen estructuras por capas con láminas de silicatos. La fractura entre láminas no rompe enlaces químicos y es por lo tanto más fácil que la fractura de las láminas propiamente dicha. Predomina la primera, que conduce a partículas en forma de placas. La segunda trae consigo la ruptura de enlaces y deja a éstos insaturados (caso de la caolinita).

En los puntos en que hay enlaces insaturados o cargas eléctricas, pueden adsorberse iones de signo contrario. Este efecto sería dependiente del tamaño de partículas y el hecho de que esto no se haya demostrado concluyentemente, prueba que su contribución es relativamente pequeña.

La segunda causa de la existencia de las partículas de arcilla cargadas, es el desorden estructural encontrado en las montmorillonitas donde tienen lugar sustituciones isomórficas, lo cual da origen a las correspondientes cargas negativas. Este fenómeno es independiente del tamaño de partícula.

Estos efectos superficiales existen a través de toda la arcilla, pero a medida que disminuye el tamaño de una partícula se hace mayor la importancia relativa de las propiedades superficiales, hasta que se alcanza un tamaño para el cual las fuerzas de superficie son las predominantes y no se ven afectadas por fuerza alguna debida a la masa de la partícula.

Estas partículas presentan propiedades coloidales y de ellas dependen las propiedades de la arcilla considerada en su totalidad [2, 9].

- e. Capacidad de Intercambio Iónico.- La fijación ó adsorción de un ión por un núcleo coloidal, acidoide o micela, y el desprendimiento que la acompaña, de uno o más de los iones sujetos por el núcleo, se denomina **intercambio iónico**.

La eficiencia con la que los iones se sustituyen unos a otros está determinada por los siguientes factores: (a) concentración relativa ó número de iones, (b) número de cargas en los iones y (c) velocidad de movimiento o actividad de los diferentes iones. El primer factor es una aplicación de la bien conocida ley de acción de masas. Mientras mayor sea el número de cargas que lleve un ión, mayor será su eficiencia, con los otros factores iguales. La velocidad o actividad de un ión es primeramente función de su tamaño, aunque se debe tomar en cuenta también el grado de hidratación.

Esta propiedad es medida en términos de miliequivalentes por gramo o frecuentemente por 100 gramos. La capacidad general de cambio de cationes en el grupo de la montmorillonita es la más elevada de los minerales arcillosos entre 80 y 90 meq/100 gr. de arcilla seca al aire y proporciona un criterio para el diagnóstico del grupo. Evidentemente la red cristalina está ligada débilmente. Además la red de la montmorillonita se dilata entre las capas de silicato cuando la arcilla se empapa de agua y puede hincharse hasta alcanzar un volumen varias veces mayor que cuando está seca, por ejemplo: la bentonita [1, 3, 10, 11].

- f. Humedad.- La arcilla es un material que puede contener una gran cantidad de agua y mostrarse aparentemente seca, por lo que debe determinarse el contenido exacto de éste para corregir los pesos y proyectar su comportamiento en caso de que sufra un tratamiento térmico.
- g. Superficie específica.- La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la

superficie interna (en el caso de que ésta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g .

A continuación se muestran las superficies específicas de algunas arcillas:

La caolinita de elevada cristalinidad hasta $15 \text{ m}^2/\text{g}$

La caolinita de baja cristalinidad hasta $50 \text{ m}^2/\text{g}$

La montmorillonita 80 – $300 \text{ m}^2/\text{g}$

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido–fluido depende directamente de esta propiedad [9, 12].

3.3 Estudio estructural de la capacidad de adsorción en caolín y bentonita

- **Clasificación estructural**

Puede hacerse una clasificación estructural de los filosilicatos en dos tipos: el dioctaédrico y el trioctaédrico, según el carácter de la capa constituido por los octaédros y también en estructuras bilaminares y trilaminares, según que dichas capas octaédricas estén ligadas por una o por ambas superficies limítrofes a otras tetraédricas.

Así, por ejemplo: en la caolinita de estructura bilaminar, la relación Si:Al es 1:1 (disposición de dos capas una tetraédricas y una octaédricas que siempre se repiten), mientras que en la montmorillonita de estructura trilaminar, dicha relación es de 2:1 (2 láminas tetraédricas por una octaédrica).

El nombre de **montmorillonita** se aplica a un grupo de minerales de estructura y propiedades similares que se derivan de él por sustitución atómica.

La composición de la montmorillonita se deduce siempre de la ideal mediante la sustitución de silicio por el aluminio y de éste por el magnesio, lo que conduce a una carga negativa neta en las capas, el cuál solo puede ser compensado parcialmente por cationes como Ca^{+2} , Na^+ y H_3O^+ ($\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$) adsorbidos entre dichas capas.

Esto explica el proceso de hinchazón que sufre la montmorillonita al sumergirla en agua, así como su capacidad de intercambiar cationes, ya que los existentes en la solución pueden hacerlo con los adsorbidos en el mineral.

En éstos minerales la red de oxígeno es tal que sus espacios pueden llenarse con diferentes átomos, los espacios octaédricos pueden tener aluminio, magnesio, ión férrico o cinc y los tetraédricos pueden tener silicio o aluminio.

Existen también espacios mayores que pueden acomodar cationes alcalinos.

Las cargas están frecuentemente descompensadas y se adsorben un gran número de cationes, que pueden cambiarse fácilmente.

Estas estructuras llevan consigo la facilidad de separar las partículas en fragmentos cargados muy finos, ideales para pasar soluciones coloidales.

La fórmula teórica de la montmorillonita, sin considerar las sustituciones reticulares, es la siguiente:



Es de notar que rara vez responde la montmorillonita a la fórmula teórica citada a causa de las sustituciones que se dan.

La distribución de la carga teórica, excluidas las que pueden producir las sustituciones isomórficas dentro de la red es [2, 5, 11].

	+	-	
6 O ⁻²		12	
4 SiO ⁺⁴	16		
4 O ⁻² .2(OH) ⁻		10	(lámina mixta)
4 Al ⁺³	12		
4 O ⁻² .2(OH) ⁻		10	
4 Si ⁺⁴	16		
6 O ⁻²		12	
<hr/>			
TOTAL	44	44	

Las sustituciones reticulares tienen gran importancia, pues las valencias libres jugarían un papel importante sobre la atracción que el núcleo ejerce sobre los iones del medio externo.

• Sustitución isomorfa

Las estructuras macroscópicas de tetraedros $(\text{SiO}_4)^{-4}$ y octaedros $(\text{AlO}_6)^{-9}$ y $(\text{MgO}_6)^{-10}$, combinadas adecuadamente pueden considerarse también como átomos de oxígeno dispuestos de tal forma que los huecos entre ellos estén rodeados tetraédrica u octaédricamente. Dichos huecos se llenan entonces con átomos, los pequeños en los huecos menores y los de gran tamaño en los huecos mayores hasta que la carga total se anula.

Así, en una red de oxígeno de carga $^{-12}$, pueden incluirse 4 Al^{+3} o 3 Si^{+4} . Se obtiene una estructura cristalina cuando los cationes están situados en posiciones repetidas con regularidad.

Teniendo en cuenta éste concepto teórico es fácil ver que un átomo puede ser sustituido por otro de igual tamaño. Esta es la llamada sustitución isomorfa.

El ión reemplazante puede ser o no de la misma valencia. Si no lo es, se produce algún otro ajuste, tal como pérdida de un ión hidrógeno, adición de un ión sodio etc.

Así se halla frecuentemente que un átomo de aluminio ha reemplazado a un átomo de silicio en un hueco tetraédrico. Como el aluminio es trivalente, en tanto que el silicio es tetravalente, la carga se neutraliza por medio de unión monovalente adicional, por ejemplo, sodio, el cuál se aloja en uno de los huecos de mayor tamaño.

Como una de las reglas inviolables de las estructuras cristalinas, es la de neutralidad eléctrica, las relaciones de solución sólida entre iones de valencias tan distintas, crea un problema de compensación eléctrica.

Así, un catión tetravalente como el silicio es sustituido por otro trivalente, tal como aluminio, con ganancia de una carga positiva; en algún lugar del cristal

tiene que ocurrir otra sustitución en la que se pierda una carga positiva o se gane una carga negativa.

El calcio y el sodio, cationes de mayor tamaño y débil carga, con radios iónicos $0,99 \text{ \AA}$ y $0,97 \text{ \AA}$ respectivamente, ocupan por lo general posiciones que tienen coordinación 8 ó cúbica, con relación al oxígeno.

De nuevo se aprecia que la sustitución del calcio divalente por el sodio monovalente, crea un problema de desequilibrio eléctrico que tiene que ser solucionado por una concomitante sustitución acoplada en otro lugar de la estructura.

Por ejemplo, si cada vez que un ión aluminio sustituye a un ión de silicio en una posición tetraédrica, lo que da por resultado la pérdida de una carga positiva, un ión calcio sustituye a un ión sodio en una posición de coordinación 8, se conservará el equilibrio eléctrico.

La neutralidad eléctrica se mantiene por este mecanismo en los feldespatos calcosódicos y otros en los que el sodio y el calcio se sustituyen mutuamente [2, 4].

4. TEORIA DE LA ADSORCIÓN

4.1 Definición

La adsorción es un proceso de separación que comprende el contacto de sólidos con líquidos o gases y la transferencia de masa en la dirección fluido a sólido.

Las operaciones de adsorción se basan en la capacidad especial de ciertos sólidos para remover en forma preferencial componentes específicos de una solución. De esta forma, pueden separarse unos de otros los componentes de soluciones gaseosas o líquidas.

La adsorción es el fenómeno por el cuál una sustancia, atraída por fuerzas electrostáticas, de Van der Waals ó químicas, se “une” a la superficie de otra por un período mas o menos corto. Según la naturaleza de las fuerzas que intervienen en la unión, se habla de cambio iónico cuando éstas son electrostáticas; de adsorción física cuando son de Van der Waals y de adsorción química o quimisorción, cuando intervienen fuerzas químicas, especialmente uniones covalentes de diferentes tipos.

- **Fundamento**

Las fuerzas de Van der Waals son de naturaleza electrostáticas y se deben a la dipolaridad de las moléculas. Se originan en la atracción de moléculas dipolares o en la atracción entre moléculas cuya dipolaridad ha sido inducida por moléculas permanentemente dipolares, o por oscilaciones de cargas internas en moléculas sin momento dipolar medible. Las fuerzas de Van der Waals son las responsables de la aglomeración de átomos o moléculas en los estados de agregación líquida ó sólida.

Además de sus efectos dipolares, estas fuerzas pueden tener también carácter multipolar y son aditivas. Así la atracción total entre dos partículas que contienen un gran número de átomos, por ejemplo de dos partículas de arcilla es igual a la

suma de las fuerzas atractivas de todos los átomos en ambas partículas. De éstas sumas resultan fuerzas que no son tan pequeñas. En las partículas grandes la disminución de las fuerzas con la distancia no es tan considerable como a nivel atómico. Por ser éstos sistemas muy complejos y heterogéneos, actúan al mismo tiempo diferentes fuerzas de retención. Este fenómeno es importante en los suelos cuyo material se caracteriza por una baja capacidad de cambio catiónico, como los suelos caoliníticos.

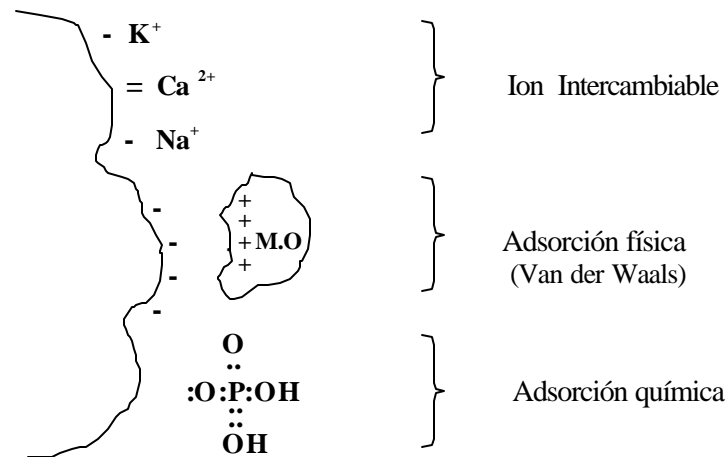


Fig. 4.1 Diferentes tipos de adsorción sobre una partícula de suelo.

A la sustancia que está siendo adsorbida o concentrada en la superficie o interfase, se le llama **adsorbato** y al sólido bajo el cuál se lleva a cabo la adsorción se llama **adsorbente** [13, 14].

La naturaleza de la arcilla depende en gran parte de la cantidad de partículas coloidales presentes. Toda partícula cargada tenderá a adsorber otras partículas cargadas, usualmente iones, a fin de neutralizar la carga. Las partículas de arcilla cargadas se consideran siempre en contacto con agua, con o sin materia ionizada disuelta.

En los casos en que la carga superficial es positiva (lo menos frecuentes) se cree que se adsorben del agua iones hidroxilos para formar una capa interior fija.

Como el exceso de carga sobre la partícula existe en unidades fraccionarias electrónicas la adsorción de hidroxilos conduce a una carga negativa global que es entonces neutralizada por una capa más externa de cationes. Estos cationes son intercambiables, mientras que el hidroxilo generalmente no es intercambiable por otros aniones.

Con mayor frecuencia la partícula de arcilla está cargada negativamente y adsorbe cationes directamente. La disposición de los cationes en la envoltura de agua que rodea las partículas de arcilla depende de su tamaño, carga y agua de hidratación y todo ello altera el campo eléctrico que rodea las partículas. La distancia, contada desde la partícula, a la cual se anula el campo eléctrico de ésta para una concentración dada de cationes esta regida por el tamaño y la carga de dichos cationes. Los iones pequeños pueden disponerse en distancias más próximas que los de gran tamaño y neutralizar así el campo más cerca de la superficie. De modo semejante los cationes de gran carga se requieren en menor número que los de carga pequeña y pueden disponerse en un espacio más reducido. Por lo tanto el tipo de catión puede influir considerablemente en la importancia relativa de las dos fuerzas opuestas que actúan sobre las partículas de arcilla.

1. Una fuerza mutua de atracción ligada a la densidad, pero que debido al pequeñísimo tamaño actúa solamente cuando las partículas están muy próximas una de otras.
2. Una fuerza de repulsión debida a la carga negativa de cada partícula.

De acuerdo con éstas, si dos partículas en una suspensión de arcilla se aproximan una a otra, se repelerán a no ser que puedan llegar a aproximarse suficientemente para que predomine la fuerza atractiva. Si los iones de carga opuesta son grandes, por ejemplo, K^+ y Na^+ , se produce la repulsión y puede lograrse una suspensión estable (desfloculación). Si los iones oponentes son pequeños y/o altamente cargados se produce la aglomeración (floculación), por ejemplo: Al^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2}

A continuación se dan los efectos relativos de los principales cationes:

Li^+, Na^+	$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cs}^+$	$\text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Cu}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Al}^{+3}, \text{H}^+$
desfloculantes	intermedios	floculantes

La naturaleza de las cargas superficiales sobre las partículas de arcilla y sus estados de floculación y desfloculación se ven también afectadas por la presencia de aniones en solución y/o la acidez o alcalinidad relativas. Por ejemplo, si los iones de signo contrarios existentes alrededor de las partículas de arcilla son de sodio, como sucede frecuentemente en el caso de las arcillas naturales, y la arcilla se dispersa en agua pura, los iones sodio pueden penetrar en la envoltura de agua lo bastante apretados para que se produzca la ligera atracción. En estas condiciones la arcilla es altamente plástica. En cambio, si el medio acuoso contiene de 0,1 a 0,2 % de hidróxido sódico, quedará un pH de 9 a 10. La arcilla resulta desfloculada y líquida.

Bloor, afirma que las partículas de arcilla tienen sólo cargas superficiales negativas cuando se encuentran en un medio alcalino, mientras que en medios ácidos existen tanto cargas positivas como negativas en puntos diferentes de la superficie. Por lo tanto, la primera condición requiere más cationes para alcanzar la neutralidad eléctrica. En medio ácido, puede producirse la floculación por atracción de aristas y caras de carga opuesta de las partículas, lo que lleva a una arcilla en condición voluminosa y retentiva de agua. La floculación de una arcilla en condiciones alcalinas, por otra parte, se produce por apilamiento de las partículas cara a cara, dando lugar a un producto denso.

El espesor real de la película de agua adsorbida por las partículas de arcilla está influenciado, por lo tanto, notablemente por los iones de carga opuesta y el medio iónico. Esto demuestra el que una arcilla de contenido de agua fijo sea plástica o líquida.

Los ensayos de secado demuestran que la montmorillonita adsorbe una capa de agua mucho más gruesa que la caolinita y la difracción de rayos X ha demostrado que el agua penetra entre las capas de cristal propiamente dicho de modo tal que se produce un hinchamiento considerable. Por ello no es sorprendente que

mientras la caolinita desfloculada con sus partículas en forma de placas puede fluir fácilmente, las partículas hinchadas de montmorillonita de forma y superficie menos definidas carezcan de ésta propiedad.

La capacidad para adsorber grandes cantidades de agua puede impedirse reemplazando los cationes inorgánicos relativamente pequeños por los cationes orgánicos mucho mayores y de forma más irregular.

La adsorción de líquidos por sólidos ha sido poco investigada, esto indudablemente se debe a muchos factores que hacen el estudio de tales fenómenos en solución más difícil que el de adsorción similar en la fase gaseosa [2].

- **Leyes de adsorción y desorción**

Una molécula adsorbida difiere apreciablemente de otras no adsorbidas de la misma especie, no sólo por su movilidad restringida sino porque se orienta y de ser posible se polariza bajo el efecto del adsorbente.

En el caso de superficies de tamaño constante, la cantidad adsorbida dependerá entre otras cosas, de la temperatura y en general disminuirá con el aumento de ésta, probablemente por la mayor movilidad de las partículas con más energía cinética a mayor temperatura. En caso de elevada temperatura del suelo, aumentará la desorción de sustancias en él. La adsorción es el resultado del equilibrio entre fuerzas de atracción que inmovilizan a las partículas y la agitación térmica que las mueve. En la adsorción de líquidos el soluto es atraído tanto por el disolvente como por el sólido adsorbente y el equilibrio entre éstos determina la adsorción neta.

En el laboratorio los fenómenos de adsorción se estudian a temperaturas constantes y con frecuencia varía la cantidad de sustancia a adsorber. Las curvas que se obtienen en éstos experimentos a temperaturas constantes suelen denominarse isothermas [14].

En la figura 3, se indican los cinco tipos principales de isothermas de adsorción:

- La curva tipo I es cóncava (hacia abajo), lo que indica que al ser adsorbida una sustancia sobre una superficie es más difícil la adsorción adicional de la

misma hasta alcanzar un valor máximo, donde las fuerzas de adsorción ya no bastan para lograr una adsorción mayor.

- La curva de tipo II empieza siendo cóncava, pero después cambia de sentido y en una segunda etapa se vuelve convexa y no tiene un máximo de adsorción definido.
- Cuando las moléculas adsorbidas facilitan la unión de partículas adicionales las isothermas son de forma convexa, como lo ilustra el tipo indicado en III.
- La isoterma de tipo IV consiste en dos etapas cóncavas unidas por una parte convexa. Podría ser interpretada por la consecuencia de dos etapas, donde las adsorciones subsiguientes limitan el proceso.
- El quinto tipo (V) puede ser considerado como una combinación de los tipos III y I.

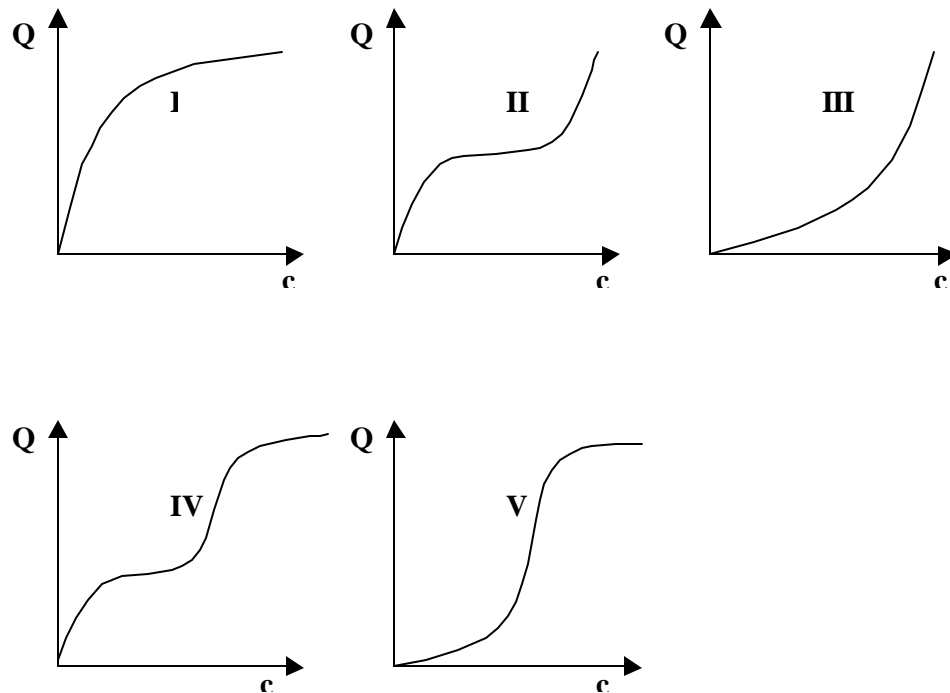


Fig. 4.2 Tipos de isothermas de adsorción. En coordenadas: concentración de la sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente (Q). En las abscisas: concentración de la sustancia que se adsorbe (c).

4.2 Factores que intervienen en la adsorción

El equilibrio de adsorción depende de muchos factores; entre ellos se deben tener en cuenta los siguientes:

1. Influencia de la concentración: La adsorción de ciertas moléculas ó iones crece al aumentar su concentración en la solución, pero no en proporción a la concentración, sino que más lentamente. En la figura 3, se muestra una isoterma de adsorción que establece que:
 - El grado de adsorción disminuye al aumentar la concentración de la sustancia en la solución.
 - Al aumentar la concentración de la sustancia en la solución,, crece la cantidad absoluta de la sustancia adsorbida y,
 - Al aumentar la concentración de la sustancia en la solución, la cantidad de sustancia adsorbida tiende a cierto valor finito.

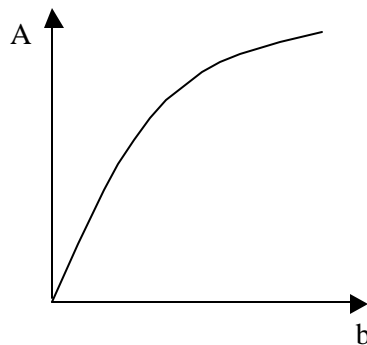


Fig. 4.3 Dependencia de la adsorción de la sustancia en función de su concentración. En ordenada: adsorción de la sustancia sobre el precipitado (A), en abscisas: concentración de la sustancia en la solución (b).

2. Influencia de la magnitud de la superficie del adsorbente: Por cuanto las sustancias o iones se adsorben sobre la superficie del adsorbente, la cantidad de la sustancia adsorbida por el adsorbente dado es directamente proporcional a la magnitud de su superficie total. De aquí se deduce que durante el

análisis mayormente se debe tener en cuenta el fenómeno de adsorción, tratándose de precipitados amorfos, puesto que sus partículas se forman como resultado de cohesión entre sí, de un gran número de pequeñas partículas primarias y por consiguiente, tienen una enorme superficie total. Por el contrario, en el caso de los precipitados cristalinos y en particular de los cristales grandes, cuya superficie es mucho mas reducida, la adsorción juega generalmente, un papel menor en comparación con otros tipos de coprecipitación.

3. Influencia de la temperatura: La adsorción es un proceso exotérmico y por consiguiente, el descenso de la temperatura debe favorecer a su evolución. La elevación de ésta contribuye a la desorción, debido a lo cuál disminuye la cantidad de sustancia adsorbida.

4. Influencia de la naturaleza de los iones adsorbidos: La adsorción se caracteriza por una selectividad muy marcada que consiste en el hecho de que el adsorbente dado, siendo todas las demás condiciones iguales, adsorbe ciertos iones o sustancias con preferencia a otros.

Por consiguiente se pueden formular varias reglas de adsorción de iones a partir de la solución. En primer lugar, el precipitado adsorbe de la solución los iones que forman su red cristalina, por cuanto las fuerzas de atracción entre los iones positivos y negativos de la red son muy grandes.

5. Influencia del soluto sobre la adsorción en solución: Con disolventes que aproximadamente tienen igual poder de adsorción, las concentraciones de soluto que se requieran para producir determinado grado de adsorción, según Freundlich, están aproximadamente en la misma razón que las solubilidades de los solutos.

En general la adsorción de electrolitos por sólidos es mucho menor que la adsorción de no electrolitos. La adsorción de ácidos suele ser mayor que la de las sales. Con frecuencia ocurre que un ión de un electrolito es adsorbido más fuertemente que el otro ión por determinados adsorbentes.

En unos casos los cationes son adsorbidos mas fuertemente que los aniones; otras veces ocurre lo contrario. Esta adsorción preferencial de iones casi siempre es efecto de una doble descomposición, en la que uno de los iones del adsorbente es desalojado hacia la solución; o un ión de alguna impureza que hay sobre el adsorbente es desalojado e ingrese en la solución.

Puesto que la adsorción total no se puede medir, se determina en lugar de ésta, la adsorción relativa o aparente. Esta depende de la concentración del soluto, la temperatura, el disolvente y el tipo de adsorbente.

6. Influencia del disolvente sobre la adsorción en solución El efecto que produce el disolvente en la adsorción se hace muy notable, en el sentido de que la función del adsorbente sólido es tan solo suministrar una gran superficie intermedia líquido-sólido y que el grado de adsorción se determina únicamente por la tensión interfaseal o aproximadamente por la tensión superficial del disolvente. Por ejemplo: según éste concepto, la adsorción por diversos sólidos es mayor en soluciones acuosas que en soluciones orgánicas.

Polanyi, propuso una regla acerca de la influencia de la naturaleza del disolvente: “si una sustancia que actúa como disolvente es fuertemente adsorbida por otra, el propio disolvente cuando se halle en solución, será adsorbido débilmente o viceversa”.

El factor más importante que determina la magnitud relativa de adsorción o desorción de un ión dado es su valencia.

En general, los iones divalentes, son retenidos más fuertemente que los iones monovalentes; los trivalentes con mayor fuerza aún y los iones tetravalentes se retienen con mayor fuerza [15, 16, 17].

4.3 Aplicaciones Industriales

- Las separaciones típicas de líquidos incluyen la eliminación de humedad disuelta en gasolina, decoloración de productos de petróleo usando arcillas activadas, y soluciones acuosas de azúcar, eliminación de sabor y olor

desagradables del agua y el fraccionamiento de mezclas de hidrocarburos aromáticos parafínicos.

- Las arcillas son particularmente útiles para decolorar y secar productos del petróleo como aceites lubricantes, aceites de transformador, querosenos y gasolinas, lo mismo que aceites vegetales y animales.

Lavando y quemando la materia orgánica adsorbida sobre la arcilla durante su utilización el adsorbente puede utilizarse muchas veces.

- Los colores de los aceites de petróleo y vegetales se aclaran mediante tratamiento con arcilla. El paso inicial en la catálisis heterogénea es ordinariamente la adsorción de reactivos.

Las moléculas de hidrocarburos se arreglan para formar gasolina con ayuda de lo que se conoce como catalizadores pirolíticos o de “cracking”.

- Los catalizadores heterogéneos pueden estar compuestos de metales de óxidos metálicos.

Puesto que la reacción catalizada se lleva a cabo en la superficie, es frecuente el uso de métodos especiales para preparar los catalizadores de modo que tengan áreas superficiales muy grandes [16].

5. TEORIA INTERCAMBIO IONICO

5.1 Definición

La propiedad de los suelos de retener iones en forma de cambio se detectó en 1850 en Inglaterra (trabajos de Thompson y Way). Sin embargo, aun hoy en día quedan algunos conceptos por aclarar acerca de éste importante proceso.

Las fuerzas esenciales que intervienen en este proceso son de naturaleza electrostática y, en consecuencia las partículas retenidas son iones de diferente carga. Esta retención es bastante fuerte, lo que reduce la pérdida de los iones por lavado del sólido y depende de las propiedades de los iones, tales como su carga, grado de hidratación y tamaño así como de las propiedades del adsorbente [14].

El fenómeno de **Intercambio Iónico** suele definirse también como el cambio mutuo de iones que ocurre cuando se pone en contacto un sólido iónico con una solución de un electrolito. Aunque este fenómeno generalmente se produce en los sistemas heterogéneos de soluciones de electrolitos y sólidos iónicos, puede producirse también en otras superficies de separación.

El intercambio de iones puede considerarse en el campo de la Ingeniería Química como una Operación Unitaria. La importancia del fenómeno de intercambio de iones en la industria, la medicina, la agricultura, etc, ha aumentado considerablemente desde 1940, en virtud de la disponibilidad de materiales de cambio de iones que abarcan un amplio campo de valores de basicidad, acidez y porosidad.

Los experimentos clásicos de Lemberg en 1876, explicaron la estequiometría y la reversibilidad de cambio de iones.

La composición de los iones intercambiables en los diferentes suelos, tiende a ser mucho más uniforme que la composición de la roca madre de la cual se han derivado los cationes.

Los cambios en gran escala en los factores de formación del suelo, no obstante, modifican de manera definitiva la distribución de los cationes intercambiables.

- **Fundamento - Teorías de intercambio iónico:**

Se han propuesto varias teorías para explicar el intercambio de iones. Así tenemos:

- a) Teoría de la Red Cristalina: Cada ión del cristal está rodeado por un número fijo de iones de carga opuesta determinado por el número de coordinación de los iones y por consiguiente está sometido a ciertas fuerzas de atracción electrostáticas determinadas por las cargas de los iones y la distancia entre éstos. Se sigue de aquí que un ión en la superficie del cristal está sometido a menos fuerzas atractivas que un ión de la misma especie situado dentro del cristal. Si se pone el cristal en un medio polar como el agua, la fuerza neta de atracción que une el ión a la red del cristal es disminuida en grado tal que es completamente posible la sustitución de éste ión por otro ión de igual ó similar carga.

La facilidad con que tiene lugar éste intercambio depende de:

1. la naturaleza de las fuerzas que unen el ión a la red del cristal.
2. la concentración de éste ión.
3. la carga de los iones que intervienen en el cambio.
4. los tamaños de los dos iones.
5. la accesibilidad de los iones en la red.
6. los efectos del disolvente.

Las estructuras de muchos cristales iónicos son tan densas que los iones no pueden penetrar debajo de la superficie; por ello, el intercambio está limitado a la superficie natural o a la producida moliendo los cristales para obtener partículas de tamaño más pequeño.

El intercambio de iones en los sólidos iónicos es muy común y debe producirse en cierto grado siempre que un sólido iónico se pone en contacto con una solución de un electrolito. En muchos casos, el intercambio puede estar oscurecido por la incapacidad de ciertos iones para penetrar en la estructura del sólido o por efectos de solubilidad.

- b) Teoría de la doble capa: Las superficies de la mayoría de los coloides se han representados como dos cargas que explican el comportamiento electrocinético y otras propiedades de los coloides. Los modelos de Gouy y Stern constan de una capa interior fija y una capa exterior difusa y móvil de cargas. Esta capa cargada debe su existencia a iones adsorbidos que pueden ser diferentes o no de los de la porción interior de la partícula coloidal. Los iones presentes en la capa exterior difusa se extienden hasta dentro de la fase líquida externa sin ningún límite bien definido entre ellas. Por consiguiente, podemos considerar que la concentración de los iones en la capa exterior difusa varía continuamente.

Si se altera la concentración de los iones en la solución externa por la adición de un electrolito extraño, se trastorna el equilibrio y se produce otro nuevo. Entrarán nuevos iones en la capa difusa, reemplazando algunos de los iones que estaban anteriormente en ella. Para que se satisfaga la ley de la electroneutralidad, el cambio tiene que ser estequiométrico.

Las dos teorías anteriormente mencionadas son fundamentalmente distintas. La capacidad teórica total de cambio en la red cristalina no varía con el pH y la concentración ya que existe siempre un número fijo de sitios de cambio. Sin embargo, en la teoría de la doble capa, la capacidad total de cambio varía con el pH y la concentración, pues la capacidad o la extensión de la doble capa dependen de éstas.

- c) Teoría de la membrana de Donnan. Explica la desigual distribución de los iones que pueden existir en los dos lados de una membrana que separe dos soluciones de electrolitos, una de las cuales contiene iones que no se difunden a través de ella. Esta desigual distribución es una consecuencia de la incapacidad del colorante a difundirse a través de la membrana y de la necesidad de que se cumpla la ley de la electroneutralidad.

Al aplicar esta teoría al fenómeno del intercambio de iones, la superficie que separa la fase sólida de fase líquida es la membrana y el cambiador sólido al cuál están unidos los iones cambiables es el ión no difusible [19].

- **Reglas de Intercambio Iónico.**

1. A concentraciones bajas y a las temperaturas ordinarias, el potencial de intercambio aumenta al aumentar la valencia del ión intercambiable. Por ejemplo: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{+2} < \text{Al}^{+3}$.
2. A bajas concentraciones (acuosas), temperaturas ordinarias y valencia constante, el potencial aumenta al crecer el número atómico del ión intercambiable, ejemplo: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{+2} < \text{Ca}^{+2} < \text{Ba}^{+2}$
3. A elevadas concentraciones, las diferencias en los potenciales de intercambio de iones de distinta valencia (Na^+ frente a Ca^{+2}), disminuye y en algunos casos el ión de menor valencia tiene el potencial de intercambio más alto.
4. A elevadas temperaturas, en medios no acuosos o a elevadas concentraciones, los potenciales de intercambio de iones de valencia similar no aumentan al crecer el número atómico sino que son de igual valor o incluso disminuyen.
5. Los potenciales de intercambio relativos de diversos iones dependen aproximadamente de sus coeficientes de actividad; cuanto más alto es el coeficiente de actividad, tanto mayor es el potencial de intercambio.

5.2 Factores que intervienen en el Intercambio Iónico.

La eficiencia con la que los iones se sustituyen unos a otros está determinada por factores como: a) concentración relativa ó número de iones, b) número de cargas en los iones y c) velocidad de movimiento o actividad de los diferentes iones.

El primer factor, es una aplicación de la bien conocida ley de acción de masas. Mientras mayor sea el número de cargas que lleve un ión, mayor será su eficiencia con los otros factores iguales.

La velocidad o actividad de un ión es primeramente función de su tamaño aunque se debe tomar en cuenta también el grado de hidratación.

El cambio es una reacción de superficie y tiene lugar a la misma velocidad a que se suministran iones de la solución a la superficie del cambiador por difusión o vibración. La condición, claro está, para conseguir rápidamente el equilibrio, es que el suelo esté húmedo antes del cambio ya que el proceso de

humedecimiento puede llevar algún tiempo. Pero sólo es posible un cambio rápido si los iones cambiables son directamente accesibles a los iones en solución. Si el cambio ha de estar precedido por difusión de los iones a las superficies interiores de las partículas de arcillas o al interior de agregados de poros finos, el cambio puede exigir bastante más tiempo. La rapidez es muy grande para el mineral caolínítico, teniendo lugar el cambio principalmente en los bordes. En minerales montmorilloníticos, la mayor parte del cambio se da entre las láminas y el régimen de cambio seguramente dependerá por lo tanto de la separación entre las capas ó el grado de hinchamiento es decir, de la naturaleza de los iones cambiables. En la montmorillonita hinchada, la velocidad es alta aunque probablemente no tanto como en la caolinita.

Se ha descubierto que la temperatura aumenta ligeramente la velocidad de intercambio rápido de iones. Para el cambio más lento, es probable que la temperatura tenga un mayor efecto, ya que pueden intervenir la difusión iónica y para los aniones procesos de naturaleza química [3, 20].

Del precedente estudio de los factores que influyen el equilibrio del cambio iónico puede concluirse que el poder relativo de sustitución de los cationes está determinado por:

- La materia de cambio, su contenido en diversos minerales y materia orgánica.
- La capacidad de cambio y el grado de neutralización en relación con la concentración de la solución.
- La naturaleza de los iones según se manifiesta por la valencia, tamaño en condiciones de hidratación y no hidratación, polarizabilidad y poder de polarización. La afinidad de adsorción aumenta con la valencia.
- La concentración de la solución, el poder de sustitución de una clase de ión en relación con su concentración es mayor cuanto menor es la concentración del ión. El poder de sustitución de iones polivalentes con respecto al de iones monovalentes es mayor a concentraciones de soluciones bajas que a concentraciones elevadas.
- La composición de los iones cambiables

5.3 Aplicaciones Industriales.

Las aplicaciones del Intercambio de Iones, se agrupan en las cinco categorías siguientes:

- 1) Transformación de Electrolitos,
- 2) Separación de componentes iónicos,
- 3) Fraccionamiento de sustancias iónicas,
- 4) Concentración de sustancias iónicas,
- 5) Aplicaciones diversas.

La **primera categoría** incluye las aplicaciones en las que un ión o un grupo de iones afines son separados de una solución a cambio de otros.

Por ejemplo: para el ablandamiento del agua se separan iones indeseables de calcio y magnesio a cambio de iones de sodio.

A la **segunda categoría** pertenece la desionización, por lo que se separan electrolitos de una suspensión mediante una mezcla de una resina cambiadora de aniones y una resina cambiadora de cationes.

En la **tercera categoría** el intercambio de iones sirve para separar especies iónicas. La separación cromatográfica de tierras raras sobre una resina cambiadora de cationes y el uso de resinas para separar aminoácidos son ejemplos de ésta categoría.

La **cuarta categoría** se refiere al uso de un cambiador para concentrar un ión ó un grupo de especies iónicas afines.

Esta operación se realiza adsorbiendo esos componentes de una solución diluida sobre un cambiador de iones y extrayendo luego por elusión los componentes deseados con una solución de un electrolito cuya concentración es mayor que la de la solución original.

La **quinta categoría**, comprende operaciones que no implican intercambio de iones. Son ejemplos de ésta categoría: la catálisis, la adsorción de gases y la adsorción de no electrolitos.

Otras Aplicaciones

Recuperación de Metales: En la década 1940-1949, la escasez de manganeso, cinc, cobre y cromo estimuló muchas investigaciones sobre el intercambio de iones para la recuperación de metales que contaminaban las corrientes de aguas. La recuperación de esos metales de los desperdicios de rayón y de galvanoplastia tuvo mucho éxito.

Refinación de Azúcar: Se ha sugerido el uso de resinas cambiadoras de iones con el fin de aumentar el rendimiento de sacarosa y disminuir la cantidad de melazas.

Tratamiento de Productos Alimenticios: La aplicación del Intercambio de iones al agua empleada en la fabricación de bebidas ha resultado práctica desde hace algún tiempo. Este tratamiento es esencial para las aguas duras y que contienen mucho bicarbonato si se quiere fabricar una bebida transparente [17, 19, 21].

6. DETALLES EXPERIMENTALES

Para el presente trabajo se contó con seis muestras de arcilla de diferente procedencia, cuatro de ellas provenientes de la zona central del departamento de Junín y dos facilitadas por la empresa Arcillas Activadas A.A.S.A. pertenecientes a la zona central del país.

Estas se codifican como: A - 1, A - 2, A - 3, A - 4, A - 5 y A - 6.

Previo a las pruebas experimentales a nivel de laboratorio, se procede a la preparación de las muestras a malla -200.

6.1 Identificación del tipo de arcilla.

6.1.1 Determinación de las propiedades más importantes de las arcillas en la aplicación del presente estudio.

Con la finalidad de determinar a que tipo de arcilla pertenecen cada una de ellas se realizan los siguientes análisis.

a) Características físicas:

Las arcillas poseen muchas propiedades, entre las cuales el color es usualmente la primera y la más fácilmente observada. Las arcillas en estudio presentan una diversidad de colores y textura debido a la presencia de minerales en paragénesis que se han originado durante su formación.

En cuanto a la determinación de la dureza, estas arcillas presentan valores de dureza análogos. El método empleado para su determinación es por abrasión y posterior comparación con la escala de Mohs.

Las características presentes en las arcillas de trabajo, se listan a continuación:

A - 1 de color gris claro, apariencia laminar, frágil, dureza: 2

A - 2 de color beige, apariencia granular, dureza: 2,5

A - 3 de color crema-amarillo, de grano fino, dureza: 2- 2,5

A - 4 de color crema, apariencia laminar (tabular), dureza: 2

A - 5 de color blanco rosa, de aspecto terroso, dureza 2,5

A - 6 de color crema-amarillo ligeramente más oscura que la muestra A-3, de grano fino, dureza 2 - 2,5.

b) Determinación del grado de hinchabilidad:

Para la prueba de hinchabilidad se tomó en cuenta un método standard para arcillas registrado en INDECOPY [21]; el cuál se detalla a continuación:

Se pesan 2 gramos de arcilla previamente desecada a 105 °C durante aproximadamente 2 horas. Se llena con agua destilada una probeta graduada de 100 cm³ hasta la marca y se van añadiendo pequeñas porciones de muestra aproximadamente 0,1 gramos cada vez con una espátula, permitiendo que caiga al fondo cada porción antes de adicionar la siguiente. Transcurridas 24 horas, se lee en la probeta el volumen aparente del sedimento gelatinoso expresado en mililitros ó en cm³.

Esta prueba se realizó en el Laboratorio de Mineralogía de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Los valores del grado de hinchabilidad que presentaron las arcillas se pueden observar en la siguiente tabla.

TABLA 6.1 : GRADO DE HINCHABILIDAD DE LAS ARCILLAS

ARCILLA	A - 1	A - 2	A - 3	A - 4	A - 5	A - 6
HINCHABILIDAD (cm ³)	3,50	5,00	12,40	2,40	6,00	20,00

Los resultados obtenidos por el método descrito, indican que el mayor ó menor grado de hinchabilidad de una arcilla mide la capacidad de retención de agua entre sus partículas, lo que está ligada a la mayor o

menor resistencia a los efectos de expansión de las capas estructurales de la arcilla.

Valores de hinchabilidad elevados tal como se observan en las muestras A - 6 y A - 3, muestran la excepcional afinidad por el agua e indican un buen comportamiento frente a los efectos antes mencionados. Valores intermedios como los observados en las muestras A - 5 y A - 2 muestran una menor capacidad para absorber moléculas de agua e indican la presencia de mezclas de diferentes tipos de arcilla.

Valores bajos como los presentados por las arcillas A - 1 y A - 4, casi invariables con respecto al volumen expandido en ésta prueba, nos permite afirmar que pueden tratarse de arcillas de tipo caolinítico.

6.1.2 Determinación de la composición química de las arcillas.

Los análisis químicos de la determinación de la composición de cada una de las arcillas se realizaron en el Laboratorio de Certificaciones Químicas y Metalúrgicas (CERQUIME) y fueron chequeados por el Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (INGEMMET).

El chequeo de los análisis químicos se reportan en la sección anexos, apéndice A1, página 80.

Los procedimientos para cuantificar cada uno de los componentes de las arcillas se detallan a continuación:

a) Determinación del porcentaje de sílice (SiO_2), se determina por método gravimétrico, fundiendo la muestra, calcinando el insoluble, atacando varias veces la misma con HF, evaporando hasta sequedad y luego por diferencia de peso se calcula como sílice al multiplicar por el factor gravimétrico correspondiente.

Por ejemplo: $\text{F.G.} (\text{PM}_{\text{SiO}_2} / \text{PM}_{\text{Si}}) = 2,138$.

b) Determinación del porcentaje de alúmina (Al_2O_3), se determina por método volumétrico, precipitando el aluminio como hidróxido después de separar la sílice, añadiendo EDTA y titulando con una solución de Sulfato de cinc heptahidratado a pH 5,5 usando como indicador xilenol

orange, el aluminio hallado se calcula por factor gravimétrico como alúmina (F.G. = 1,889).

- c) **Determinación de la concentración de: sodio, calcio, magnesio, potasio y hierro**, debido a sus bajas concentraciones se determinan por análisis de espectrofotometría de absorción atómica (A.A.).

Para estos análisis se usaron dos equipos un PYE UNICAM modelo SP9 700 y un SHIMATSU MODELO 6200, cuyos límites de detección fueron los siguientes: para el cobre hasta 0,005 ppm, para el cinc hasta 0,015 ppm, para el sodio y calcio hasta 0,02 ppm.

Para la determinación de estos elementos excepto el hierro, se atacan 0,2 gramos de muestra en vaso de teflón con 3 ml de HF (ácido fluorhídrico), se añaden 5 mL de HCl + 5 mL de HNO₃ y se lleva a la plancha hasta sequedad total, se repite el ataque, luego se añade HCl al 10% y antes de enrasar la fiola de plástico de 100 mL. se le añade 5 mL. de una solución de Nitrato de Lantano (3,5 gramos de nitrato de lantano + 15 mL. de HCL QP. enrasado a fiola de 500 mL.), con la finalidad de evitar interferencias por la presencia de hierro.

Para el caso del hierro el ataque es el mismo, pero se enrasa a fiola de 200 mL. no sin antes añadir HCl QP al 5,0% como medio en ambos casos.

Luego por factor gravimétrico, se reportan todos los elementos como óxidos. Por ejemplo:

$$\text{F.G. (PM}_{\text{CaO}} / \text{PM}_{\text{Ca}}) = 1,399 ;$$

$$\text{F.G. (PM}_{\text{K}_2\text{O}} / \text{PM}_{\text{2K}}) = 1,204.$$

El resultado del análisis químico se muestra en la siguiente tabla:

TABLA 6.2 : ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS ARCILLAS
(LABORATORIO CERQUIME).

Arcilla % Oxidos	A - 1	A - 2	A - 3	A - 4	A - 5	A - 6
Al₂O₃	26,60	11,75	12,13	22,30	15,70	11,09
SiO₂	57,80	68,96	62,76	57,92	54,16	62,84
Fe₂O₃	0,76	0,94	3,04	1,96	2,28	3,00
MgO	0,12	1,03	2,04	0,48	3,52	1,93
CaO	2,75	3,28	0,89	0,70	1,84	0,94
Na₂O	0,08	2,80	2,13	1,31	0,54	3,94
K₂O	0,73	1,02	0,54	3,94	0,38	0,51
H₂O 105°C (*)	8,95	3,84	10,62	10,50	7,14	10,24
ppc (**)	5,02	9,08	15,66	6,44	13,09	14,70

(*) Análisis de Humedad.

(**) Análisis de pérdidas por calcinación.

De acuerdo a los resultados del análisis químico: el contenido de iones Na⁺¹ y Ca⁺² mostrados en la Tabla 6.2 así como los resultados del grado de hinchabilidad, se puede deducir con cierta certeza el tipo de arcilla con la cual se está trabajando.

De manera que, se ha encontrado que las arcillas A - 2 y A - 5 debido al contenido de calcio en mayor proporción que el contenido de sodio así como su baja capacidad de retener agua entre su estructura, podrían indicar la posibilidad de tratarse de montmorillonitas tipo cálcicas, mientras que las arcillas A - 3 y A - 6 debido a su gran hinchabilidad y contenido de sodio en mayor proporción al calcio indicarían al tipo de arcilla como montmorillonitas sódicas.

Con la finalidad de estar seguros a que tipo de arcilla pertenecen las muestras A - 1 y A - 4, se realizan los análisis por difracción de rayos X.

6.1.3 Determinación estructural de las arcillas por difracción de rayos X

La difracción de rayos X es el método más valioso para determinar a nivel estructural las diferentes tipos de arcillas, ya que con sólo el análisis químico no se podrían identificar éstas.

Las seis muestras fueron analizadas en el laboratorio de instrumentación del INGEMMET. El equipo usado para su determinación fue un difractómetro de rayos X marca TUR, modelo M62; el barrido de la muestra fue de 2° - 45° , usando un tubo de cobre cuya longitud de onda fue de $1,5405 \text{ \AA}$.

El reporte de los difractogramas realizados por esta institución, se encuentran en la sección anexos, apéndice A3a, pág. 82-84.

Debido a que cada especie mineralógica difracta sus propias distancias interplanares produciendo una huella de su estructura atómica y molecular en un patrón de difracción único; los resultados de los registros obtenidos se comparan directamente con patrones ASTM de minerales bien identificados almacenados en una base de datos, de esta manera las tablas permiten deducir con rapidez la identidad de cualquier sustancia desconocida. Ver patrón ASTM en la sección anexos, apéndice A2, pág. 81.

Los resultados de los análisis por difracción de rayos X, permitieron la identificación de las arcillas: A - 1 y A - 4 como caoliníticas, en las cuales se registra a través de un pico de difracción característico en éste tipo de arcillas entre los valores de $7,0$ y $7,28 \text{ \AA}$ respectivamente.

Las muestras A - 2, A - 3, A - 5 y A - 6 se identificaron como montmorillonitas, por presentar distancias interplanares característicos de éste tipo de arcillas y que están entre los valores de 12 y 18 \AA respectivamente.

En las Fig. 6.1 y 6.2 respectivamente se muestran los difractogramas de dos tipos de arcilla.

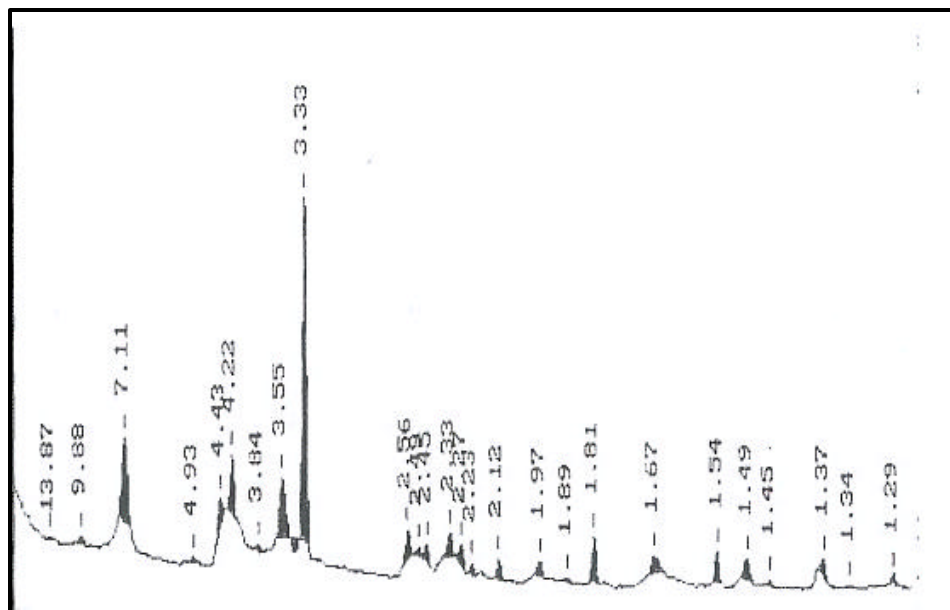


FIGURA 6.1 : DIFRACTOGRAMA DE LA ARCILLA A - 1

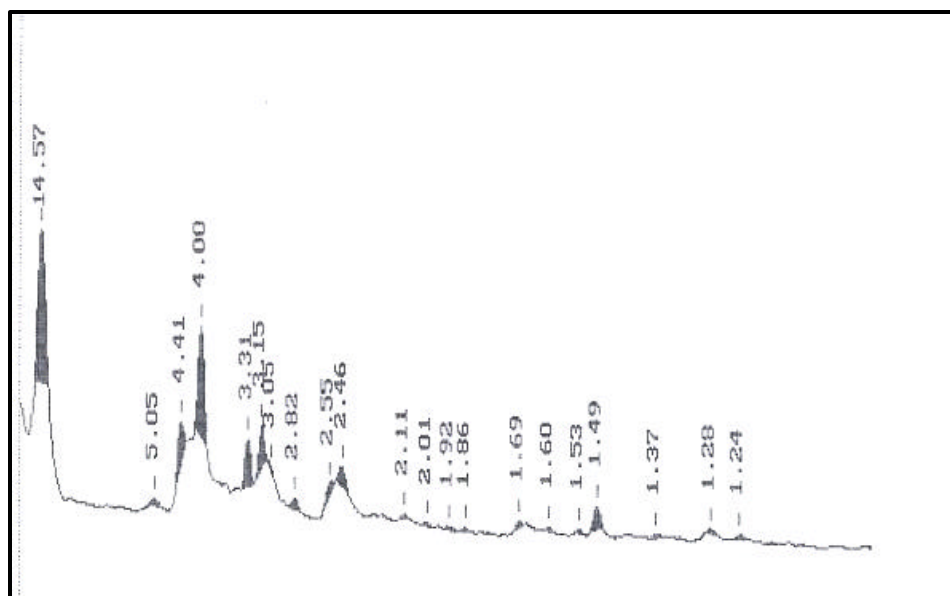


FIGURA 6.2 : DIFRACTOGRAMA DE LA ARCILLA A - 3

Teniendo en cuenta las características físicas de las arcillas, el grado de hinchabilidad, los resultados del análisis químico: contenido de sodio y calcio, así como el análisis por difracción de rayos X que presentan cada una de las muestras; las arcillas se clasifican como:

$$\begin{array}{lcl}
 \text{Caolines} & \left\{ \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. & \begin{array}{l} A - 1 (C - 1)^* \\ A - 4 (C - 2)^* \end{array} \\
 \\ \\
 \text{Bentonitas} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Cálcicas} \\ \\ \text{Sódicas} \end{array} \right. & \begin{array}{l} A - 2 (M - 1)^* \\ A - 5 (M - 2)^* \\ A - 3 (M - 3)^* \\ A - 6 (M - 4)^* \end{array}
 \end{array}$$

* Con la finalidad de evaluar los resultados de las pruebas siguientes por cuestiones de presentación, se ha convenido llamar a las arcillas de la siguiente manera: a las del tipo caolinita como C - 1 y C - 2; a las bentonitas de alto contenido en montmorillonita de tipo cálcicas como M - 1 y M - 2, del tipo sódicas como M - 3 y M - 4.

6.2 Determinación de las variables del sistema.

6.2.1 Efecto de las condiciones más favorables.

Con la finalidad de establecer los parámetros de trabajo: a) peso de arcilla/volumen de solución y b) tiempo de agitación; se realizan 10 pruebas con la arcilla M-1.

a) Efecto de la relación peso de arcilla / volumen de solución.

Prueba N° 1 a la Prueba N° 5

Se pesan 1,0 ; 2,5 ; 5,0 ; 10,0 y 15,0 gramos de arcilla respectivamente y se ponen en contacto cada una de ellas con un

volumen fijo inicial de 200 mL. de una solución preparada de Sulfato de Cobre anhidro (CuSO_4), cuyo contenido en Cu^{+2} es de 200 ppm. Como se trata de un ensayo preliminar, el tiempo de agitación se fija en 30 minutos para cada una de ellas.

b) Efecto del tiempo de agitación.

Prueba N° 6 a la Prueba N° 10.

Con la finalidad de encontrar el tiempo de agitación para el proceso de remoción, cada corrida experimental se evalúa independientemente con respecto al tiempo esto es, se realizan cinco pruebas manteniendo constante la relación peso de arcilla con el volumen de solución (5g/200mL) y se varia el tiempo desde 5 ; 15 ; 30 ;45 y 60 minutos en cada una de ellas. La solución con la que se trabajó en éste caso también fue Sulfato de Cobre anhidro de 200ppm en Cu^{+2} .

Las soluciones agitadas con un agitador magnético de marca HANNA Instruments modelo HI 190M a 750 rpm, se dejan reposar, se filtran y analizan en la solución final el contenido de iones Cu^{+2} presentes después del contacto con la arcilla por el método de espectrofotometría de Absorción Atómica (A.A).

En el caso de que la concentración resulte fuera del rango de lectura de los estándares de cobre usados, se procede a realizar la dilución correspondiente no sin antes añadir a ésta 5 mL. de HCl Q.P como medio antes de enrasar la fiola.

Ver resultados en la Tabla 6.3.

**TABLA 6.3 : EFECTOS DE LA RELACIÓN MASA DE ARCILLA/
VOLUMEN DE SOLUCIÓN Y TIEMPO DE AGITACIÓN
SOBRE LA CONCENTRACIÓN DE IONES Cu^{+2} EN
SOLUCIÓN.**

Concentración de Solución Patrón de CuSO_4 anhidro: 200ppm.

Volumen de solución de CuSO_4 anhidro: 0.2 L

Arcilla trabajada: M - 1.

Peso de arcilla: 5 g.

pH_(solución) : 5,8

Prueba N°	Tiempo de contacto : è (minutos)	Masa arcilla W (g)	Cc. ppm. Cu^{+2} después de è (solución)
1	30	1,0	79,2
2	30	2,5	26,5
3	30	5,0	7,20
4	30	10,0	5,10
5	30	15,0	1,10
6	5	5,0	37,04
7	15	5,0	26,64
8	30	5,0	7,20
9	45	5,0	0,94
10	60	5,0	0,42

6.2.2 Evaluación de l Intercambio Iónico de las arcillas.

Con la finalidad de determinar los iones participantes en el intercambio iónico que se manifiesta después del contacto de las arcillas con las sales puras de sulfato de sodio e hidróxido de sodio a diferentes concentraciones, se evalúa el contenido de iones Ca^{+2} presentes en la solución final. Para esto se toman 5,0 gramos de arcilla y se ponen en contacto con 200 mL. de las soluciones antes mencionadas y se agitan con un agitador magnético por espacio de 60 minutos.

Las soluciones filtradas se llevan al laboratorio para el análisis químico respectivo usando la técnica de Absorción Atómica (A.A).

TABLA 6.5 : CONCENTRACIÓN DE IONES Ca^{+2} EN SOLUCIÓN DESPUÉS DEL CONTACTO DE 5 GRAMOS DE ARCILLA CON LAS SOLUCIONES DE SODIO (ppm).

Volumen de Solución: 200 mL.

Conc. inicial de Ca^{+2} : 0 ppm

pH Na_2SO_4 6 - 7

pH NaOH 12.8

Conc. Soluc. Patrón	Conc. iones Ca^{+2} en solución final (ppm).					
Na_2SO_4	C - 1	C - 2	M - 1	M - 2	M - 3	M - 4
240 ppm	44,4	45,5	39,6	72,7	13,5	5,95
2080 ppm	8,8	63,0	60,0	88,0	40,8	29,8
11600 ppm	8,0	75,0	91,6	235,0	4,9	52,7
NaOH	C - 1	C - 2	M - 1	M - 2	M - 3	M - 4
246 ppm	9,7	0,1	1,5	0,1	11,2	0,2
2304 ppm	7,8	1,2	4,5	0,2	9,0	1,8
12600 ppm	1,0	28,0	9,0	1,8	6,4	0,8

Como se trata de determinar iones Ca^{+2} se realizan las lecturas en la solución en forma directa, luego según la concentración que se detecte se lleva a una fiola no sin antes añadir HCl Q.P al 10% y 5 mL. de una solución de Nitrato de Lantano antes de enrasar.

6.2.3 Método de estimación para determinar la concentración del ión metálico en el análisis en solución.

Con la finalidad de disminuir los costos y considerando que el análisis en los sólidos requiere de muchos cuidados para preparar y atacar bien la muestra, se han tomado como referencia los resultados de la concentración de los iones adsorbidos en función al valor calculado por diferencia entre la concentración inicial de iones Zn^{+2} ó Cu^{+2} en la solución y la concentración que queda al final después del contacto de las arcillas con las soluciones respectivas.

Para esto, se realizan algunos análisis en las arcillas de tipo montmorilloníticas. Ver Tabla 6.6.

TABLA 6.6 : CONCENTRACIÓN DE IONES Zn^{+2} PRESENTES EN LA SOLUCIÓN FINAL (ppm).

Solución Patrón : $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
 Concentración $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 500 ppm
 Volumen de Solución: 200 mL
 Peso de Arcilla: 5.0 g

Arcilla	Análisis en Solución		Análisis en Sólido
	ppm. Zn^{+2}	mg. Zn^{+2}	mg. Zn^{+2}
M – 1	256	51,20	48,19
M – 2	188	37,60	62,13
M – 3	224	44,80	55,18
M – 4	236	47,20	51,95

El procedimiento para determinar los metales adsorbidos por el sólido consiste en:

Pesar el papel filtro a usar antes de filtrar la solución tratada.

Después de filtrar, lavar varias veces la arcilla con agua bi-distilada y luego secar en una estufa a 105 °C por espacio de dos horas. Retirar el filtro de la estufa y colocarlo en un desecador por espacio de una hora hasta peso constante. Verificado el peso de aproximadamente 5 gramos de arcilla al restar el peso del papel filtro, se pesa para el análisis 0,20 gramos de arcilla y se ataca como se indica en el acápite 6.1.2, parte c, página 43. Antes de enrasar la fiola de plástico de 100 mL se añade como medio HCl QP al 5%. Luego se preparan las diluciones respectivas para la lectura en el equipo de Absorción Atómica.

Los cálculos para determinar la concentración en mg. de iones Zn^{+2} presentes en la muestra M - 3 (filtrada y secada), después del contacto con la solución de sulfato de cinc heptahidratado, se detallan a continuación:

Para el análisis:

Peso de arcilla **M - 3**: 0,2084 g.

Volumen de fiola: 100 mL.

Lectura del equipo de A.A. para una dilución 5/100: 1,15 ppm

Cálculos:

$$\text{mg. } Zn^{+2} = (1.15 \text{ mg/L}) * (100/5) * (100 \text{ mL}/1000\text{mL}) * (1\text{L})$$

$$\text{mg. } Zn^{+2} = 2,30.$$

Luego, hay 2,30 mg. de cinc en 0,2084g. de la muestra **M - 3**.

Como inicialmente se pusieron en contacto 5,0 g. de arcilla **M - 3** con 200 mL. de una solución de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ de 500ppm en cinc, entonces los mg. de Zn^{+2} en éste peso son:

$$\text{mg. } Zn^{+2} = (2,30 \text{ mg.}) * (5,0000 \text{ g.}/0,2084 \text{ g.})$$

$$\text{mg. } Zn^{+2} = 55,18.$$

En 200 ml. de una solución de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de 500 ppm en contenido de iones cinc hay 100 mg de Zn^{+2} .

Los resultados reportados en la Tabla 6.6 muestran el análisis tanto en la fase líquida como en la fase sólida para las muestras de tipo montmorillonitas; la muestra **M - 3** presenta una concentración de 224 ppm. en Zn^{+2} en la fase líquida lo que representa un valor de 44,80 mg. de cinc.

6.3 Etapas del sistema de trabajo.

Las pruebas se realizan tanto para soluciones patrón como para muestras reales de efluentes líquidos electroquímicos.

Las soluciones patrones utilizadas para las pruebas son de grado Q.P. El sistema para la remoción de iones es de tipo batch, en el que se mantendrán constantes: la temperatura, masa del adsorbente, volumen de la fase líquida, pH y tamaño de partícula. Como en las pruebas anteriores para la evaluación se tomarán en cuenta los análisis con respecto a la fase líquida.

El trabajo se desarrolla en dos etapas, las cuales se detallan a continuación:

6.3.1 I Etapa: Tratamiento de las arcillas con soluciones de sales puras de cinc y cobre.

Considerando el medio en el cual se favorece la adsorción e intercambio iónico y teniendo en cuenta las concentraciones que presentan los efluentes reales de una planta electroquímica, se procede a simular las mismas preparando soluciones de sales puras de Cinc y Cobre en las cuales se amplía el rango de concentración con la finalidad de observar la capacidad de remoción que manifiestan cada una de las arcillas frente a las soluciones en contacto y su posterior remoción de los iones Zn^{+2} y Cu^{+2} .

a) Tratamiento de las arcillas con solución de sulfato de cinc hepta-hidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Como inicialmente se desconocen los rangos de concentración de cinc que se eliminan en este tipo de efluentes, se trabaja con una sal de cinc cuya concentración está entre 25 y 500 ppm.

Se agitan 5,0 gramos de arcilla con 200 mL de una solución de sulfato de cinc hepta-hidratado por un período de 60 minutos.

Las muestras se dejan reposar, se filtran y la solución se lleva para el análisis químico respectivo por el método de Absorción Atómica.

En la Tabla 6.7 se muestran las concentraciones finales en solución de iones Zn^{+2} presentes después del contacto de cada una de las muestras de arcillas con la solución patrón de Sulfato de Cinc Hepta-hidratado.

Con los datos obtenidos de las pruebas anteriores, se evalúan los porcentajes de remoción de iones Zn^{+2} .

TABLA 6.7 : CONCENTRACIÓN FINAL DE IONES Zn^{+2} EN SOLUCIÓN (ppm).

Solución Patrón: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pH 5.6

Volumen de solución: 200 mL

Tiempo de agitación: 60 minutos

Peso de Arcilla: 5.0 g

Conc. inic. ppm Zn^{+2}	Conc. de Zn^{+2} final en solución (ppm)			
	M – 1	M – 2	M – 3	M – 4
25.0	1.00	2.00	0.50	2.50
50.0	3.00	4.25	1.90	8.90
100.0	8.00	17.90	5.60	20.00
190.0	24.00	64.00	12.00	46.00
380.0	56.00	80.50	34.00	115.0
470.0	120.0	145.0	94.00	155.0

b) Tratamiento de las arcillas con solución de cobre.

En este caso se prepara una solución de Sulfato de cobre anhidro en concentraciones que varían entre 50 y 1000 ppm en cobre.

De igual forma, se agitan por espacio de 60 minutos 5,0 gramos de arcilla con 200 mL. de la solución antes preparada.

Las soluciones se dejan asentar, se filtran y luego se llevan al laboratorio para el análisis químico respectivo (A.A).

TABLA 6.8 : CONCENTRACIÓN FINAL DE IONES Cu^{+2} EN SOLUCIÓN (ppm).

Solución Patrón: CuSO_4 anhidro.

Volumen de Solución: 200 mL.

Tiempo de agitación: 60 minutos

Peso de Arcilla: 5.0 g

pH 5.8

Conc. inic. ppm Cu^{+2}	Conc. de Cu^{+2} final en solución (ppm)			
	M – 1	M – 2	M – 3	M – 4
75,6	0.20	1.32	9.20	11.90
250,0	9.00	34.00	52.00	59.00
380,0	17.00	80.00	96.00	138.00
638,0	29.00	172.00	232.00	272.40
756,0	76.00	268.00	388.00	404.00

Como en el caso anterior, los porcentajes de remoción de iones Cu^{+2} en las soluciones finales son evaluados en esta etapa.

6.3.2 II Etapa: Tratamiento de las arcillas con efluentes electroquímicos de cinc y cobre.

En esta etapa, se realizan las corridas experimentales a nivel de laboratorio del tratamiento de las arcillas con soluciones reales de efluentes electroquímicos de cinc y cobre proporcionados por una empresa electroquímica cuyo nombre se mantiene en reserva a pedido de ésta.

Como el proceso para los distintos baños es discontinuo, la frecuencia de la toma de muestras se realizó de una a dos veces por semana por un período de tiempo aproximado de 4 a 5 meses. Los efluentes muestreados provienen de baños alcalinos. (Ver diagramas de Flujo pág. 89,90).

La forma de trabajo en ambos casos fue la misma, se ponen en contacto 5,0 gramos de arcilla con 200 mL de efluente y se agitan por un período de 60 minutos; las soluciones se dejan reposar, el sólido se recupera por filtración y en la solución se determina la concentración final de iones cinc ó cobre según el tipo de efluente.

Algunas de las soluciones muestreadas tanto del efluente de cinc como del efluente cobre requirieron el ajuste del medio por presentar un pH básico entre 9 -12 antes de ponerlas en contacto con las arcillas.

En el caso del cinc, los efluentes que presentan un pH aproximado de 7 se tratan directamente. Los efluentes provenientes de un punto anterior a la poza de descarte se les regula el medio por presentar un pH entre 9-10.

El medio se ajusta a un pH entre 4 - 5, usando una solución 0,01M de HCl.

La forma de trabajo en todos los casos a manera de ilustración puede observarse en la sección anexos, apéndice D, en las pág. 97- 99.

a) Tratamiento de las arcillas con el Efluente de Cinc.

En la Tabla 6.9 se muestran las concentraciones finales de iones Zn^{+2} en el efluente después del contacto con las arcillas cuando éstos se encuentran en un rango de pH entre 6 y 7.

TABLA 6.9 : CONCENTRACIÓN FINAL DE IONES Zn^{+2} EN EL EFLUENTE (ppm).

Solución Trabajada: Efluente de Cinc.

Volumen de Efluente: 200 mL.

Tiempo de agitación: 60 minutos.

pH del Efluente: 6 - 7

Peso de Arcilla: 5.0 g

Conc. inic. ppm Zn^{+2}	Conc. de Zn^{+2} final en el efluente (ppm)			
	M – 1	M – 2	M – 3	M – 4
11.0	0.09	0.02	0.00	0.02
12.5	0.00	0.00	0.00	0.00
22.5	0.07	0.08	0.05	0.03
36.0	0.25	0.38	0.15	0.12
46.5	0.51	1.02	0.24	0.23
94.0	1.60	1.40	0.80	0.65

b) Tratamiento de las arcillas con el Efluente de Cobre.

En la Tabla 6.10 se muestran las concentraciones finales en solución de iones Cu^{+2} presentes en el efluente de cobre a diversas concentraciones, después del contacto con las arcillas seleccionadas.

Cabe mencionar que las concentraciones se han ordenado en forma ascendente para visualizar mejor los resultados, pues como el proceso es discontinuo dichas concentraciones dependían de la forma y cantidad de trabajo.

TABLA 6.10 : CONCENTRACIÓN FINAL DE IONES Cu^{+2} EN
EL EFLUENTE (ppm).

Solución Trabajada: Efluente de Cobre.

Volumen de Efluente: 200 mL.

Tiempo de agitación: 60 minutos.

pH del Efluente: 10 - 12

Peso de Arcilla: 5.0 g

pH regulado 4-5

Conc. inic. ppm Cu^{+2}	Conc. de Cu^{+2} final en el efluente (ppm)			
	M – 1	M – 2	M – 3	M – 4
16.5	0.24	1.07	0.93	3.30
21.3	1.43	1.00	7.46	8.00
57.0	5.00	8.09	20.05	17.80
85.0	8.10	10.50	22.50	25.80
151.0	17.00	15.10	69.60	67.45
160.0	23.00	20.80	59.00	57.00

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Determinación de las variables del sistema

Con los datos reportados en la Tabla 6.3 ubicados en la pág. 49, se calcula el porcentaje de remoción de iones Cu^{+2} como la variación de la concentración inicial respecto a la concentración después de un tiempo de contacto para la arcilla M-1 a diferentes condiciones de trabajo. Obteniéndose la Tabla 7.1.

TABLA 7.1: DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN.

Concentración de Solución Patrón de CuSO_4 anhidro: 200ppm.

Volumen de solución de CuSO_4 anhidro: 0.2 L

Arcilla trabajada: M - 1.

pH (solución): 5,8

Prueba N°	Tiempo de contacto : θ (minutos)	Masa arcilla W (g)	Cc. ppm. Cu^{+2} después de θ (solución)	% Remoción
1	30	1,0	79,2	60,4
2	30	2,5	26,5	86,8
3	30	5,0	7,20	96,4
4	30	10,0	5,10	97,4
5	30	15,0	1,10	99,4
6	5	5,0	37,04	81,4
7	15	5,0	26,64	86,7
8	30	5,0	7,20	96,4
9	45	5,0	0,94	99,5
10	60	5,0	0,42	99,8

7.1.1 Efecto de las condiciones más favorables.

a) Efecto de la relación masa de arcilla/ volumen de solución.

En la Tabla 7.1, para las pruebas de la N°1 a la N°5 se observa lo siguiente:

A medida que se incrementa el peso del adsorbente, la concentración después de un tiempo de contacto (θ) de 30 minutos disminuye.

Si bien el porcentaje de remoción de iones Cu^{+2} es de un 99,43 % cuando se trabaja con una masa de arcilla de 15 gramos de la arcilla M-1, el criterio para la evaluación se tomó en función al porcentaje de remoción del 96,40 % de iones Cu^{+2} obtenido cuando se tratan 5 gramos de arcilla con 200 mL de solución, el cuál es bastante aceptable. Ver gráfica 7.1

a) Efecto del Tiempo de contacto (θ), sobre la base de la concentración de iones Cu^{+2} en solución.

Considerando los valores Tabulados para las pruebas N° 6 a la N° 10, reportados en la Tabla 7.1; para el proceso de remoción de iones Cu^{+2} se observa lo siguiente:

A medida que el tiempo de contacto (θ) se incrementa, la concentración después del mismo disminuye lo que implica que el sólido está removiéndose iones Cu^{+2} y por lo tanto aún no se ha llegado al equilibrio. Sin embargo con la finalidad de garantizar la remoción y dar un margen de seguridad al mismo y considerando que el porcentaje de remoción de iones Cu^{+2} es casi total para un peso dado de 5 gramos de arcilla con un volumen de 200 mL de solución, el tiempo de contacto se establece para las pruebas subsiguientes en 60 minutos.

El % de iones Cu^{+2} removido en este tiempo fue de un 99,79 %.

En éste caso se toma éste valor y no uno mayor pues se consideró innecesario otro punto más para el análisis.

Ver gráfica 7.2

GRAFICO 7.1: PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE IONES Cu^{+2} VS. MASA DE ARCILLA (g).

Concentración de Solución Patrón de CuSO_4 anhidro: 200 ppm
 Volumen de Solución de CuSO_4 anhidro : 0,2 L.
 Tiempo de contacto (θ) : 30 minutos
 Muestra trabajada: M-1
 pH = 5.8

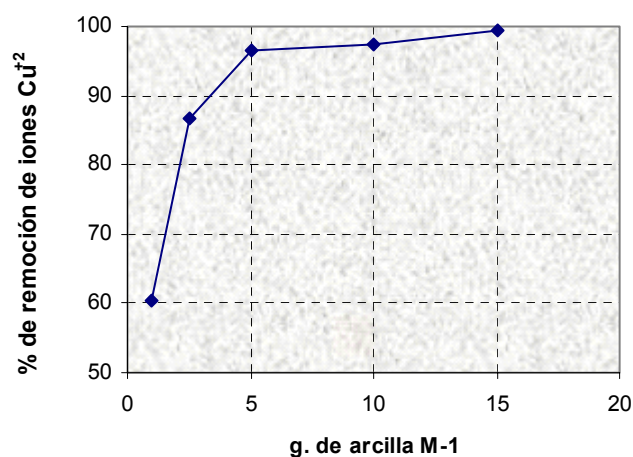
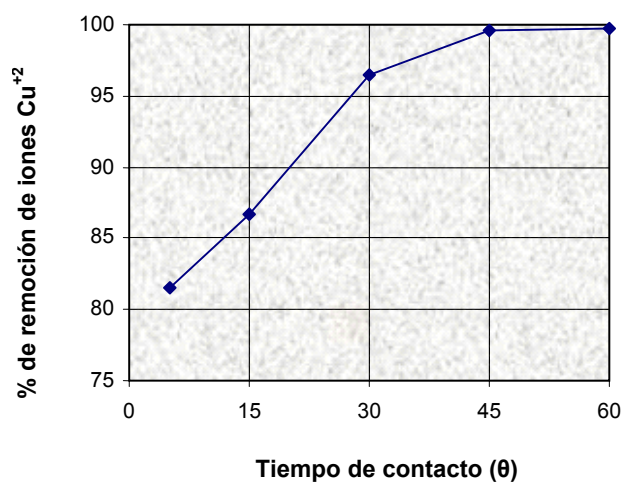


GRAFICO 7.2: PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE IONES Cu^{+2} VS. TIEMPO DE AGITACIÓN (θ).

Concentración de Solución Patrón de CuSO_4 anhidro: 200 ppm
 Volumen de Solución: 0,2 L.
 Muestra trabajada: M-1



7.1.2 Evaluación del Intercambio Iónico de las arcillas.

En la Tabla 6.5 ubicada en la pág. 50, se muestran las concentraciones de iones calcio presentes después del contacto de las arcillas con las soluciones preparadas de sulfato de sodio e hidróxido de sodio.

La concentración de iones calcio que inicialmente era cero, fue significativa en la solución final en ésta primera etapa.

En esta tabla se puede observar que las muestras **C - 1**, **C - 2**, **M - 1** y **M - 2**, intercambian mayormente en sales de carácter ligeramente ácido ($\text{pH} \approx 6-7$), siendo el intercambio mayor para las muestras **M - 1** y **M - 2** (bentonitas cálcicas) comparadas con las muestras **C - 1** y **C - 2** (arcillas caoliníticas).

En las arcillas **M - 3** y **M - 4**, el intercambio se da en menor proporción ya que están caracterizadas como bentonitas sódicas.

En soluciones básicas ($\text{pH} \approx 12,8$), la disminución del intercambio de éste ión es notoria en todas las muestras, sin embargo para la muestra **M - 3** es mayor respecto a las demás.

En la Tabla 7.2 que se muestra a continuación se muestran las concentraciones de iones cinc, sodio y calcio presentes después del contacto de 5 gramos de arcilla con una solución patrón de Sulfato de Cinc Hepta-hidratado.

Las soluciones patrones de cinc y cobre inicialmente preparadas, estaban exentas de iones sodio y calcio ya que fueron preparadas con agua bidestilada, sin embargo, luego de ponerlas en contacto con las arcillas estas presentaban una concentración de iones sodio y calcio, lo que demuestra que parte de la remoción que se manifiesta es por intercambio catiónico sin descartar la posibilidad de un proceso de adsorción el cuál es bastante probable que se dé en el caso de las montmorillonitas debido al tipo de su estructura.

TABLA 7.2 : CONCENTRACIÓN DE IONES Zn^{+2} , Na^{+1} y Ca^{+2} EN SOLUCIÓN (ppm).

Solución Patrón: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 Volumen de solución: 200 mL.
 Peso de Arcilla: 5 g.

Conc. inic. ppm Zn^{+2}	M – 1			M – 2			M – 3			M – 4		
	Zn^{+2}	Na^{+1}	Ca^{+2}	Zn^{+2}	Na^{+1}	Ca^{+2}	Zn^{+2}	Na^{+1}	Ca^{+2}	Zn^{+2}	Na^{+1}	Ca^{+2}
25,0	1,0	356	19.4	2.0	1.98	41.9	0.5	166	13.5	2.5	298	17.9
50,0	3,0	110	66.0	4.25	4.00	32.0	1.9	166	5.9	8.9	312	8.5
100,0	8,0	84	66.0	17.9	8.00	85.0	5.6	155	22.0	20.0	286	52.0
190,0	24,0	110	78.5	64.0	16.0	146	12.0	184	12.8	46.0	282	46.1
380,0	56,0	99	50	80.5	24.0	69.0	34.0	171	11.2	115.	335	82.0
470,0	120	181	13	145	16.0	6.0	94.0	237	3.0	155.	356	4.0

En la sección anexos, apéndice A4, pág. 88 se muestran los resultados del intercambio de iones en cada una de las arcillas cuando se tratan 200 mL de las soluciones simuladas de Zn^{+2} y Cu^{+2} con 5 gramos de arcilla para una concentración inicial de 380 ppm.

7.1.3 Selección de las arcillas de trabajo:

Teniendo en cuenta los resultados de los análisis anteriores, el grado de dificultad para disgregarse y luego asentarse que presentan algunas muestras (debido a la formación de sistemas dispersos por la presencia

de partículas más pequeñas) como la muestra **C – 2** y considerando la alta capacidad del intercambio en las montmorillonitas, se procede a seleccionar cuatro de las seis arcillas para continuar con las dos etapas siguientes.

Las arcillas elegidas son: **M – 1**, **M – 2**, **M – 3** y **M – 4**, caracterizadas como montmorillonitas.

7.2 Etapas del sistema de trabajo sólido- líquido.

7.2.1 I Etapa : Tratamiento de las arcillas con soluciones de sales puras de cinc y cobre

a) Tratamiento de las arcillas con solución de sulfato de cinc heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Los datos registrados en las Tablas B1 y B4 ubicados en la sección anexos, apéndice B, pág 91-92, corresponden a cada una de las corridas experimentales con soluciones patrones de cinc y cobre preparadas a diversas concentraciones.

Con los datos de las Tablas B1 y B2 se construyen las gráficas 7.3 y 7.4 correspondientes al porcentaje de remoción que presentan las montmorillonitas cálcicas y sódicas respectivamente después del tratamiento con una solución patrón de sulfato de cinc heptahidratado. Para valores de pH entre 6-7.

En las gráficas, el eje “Y” representa el porcentaje de iones Zn^{+2} que han sido removidas de la solución patrón expresadas en mg/L y el eje “X” representa la concentración inicial de estos iones en la solución de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, expresados en las mismas unidades.

GRAFICO 7.3: CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONC. INICIAL DE IONES Zn^{+2} EN $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - BENTONITAS CÁLCICAS (TABLA B1).

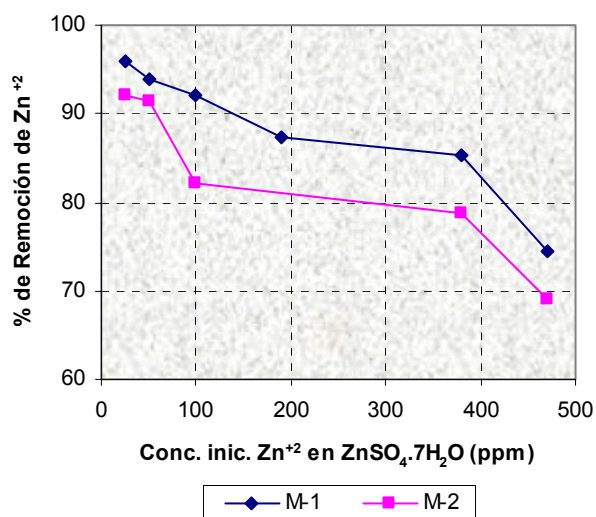
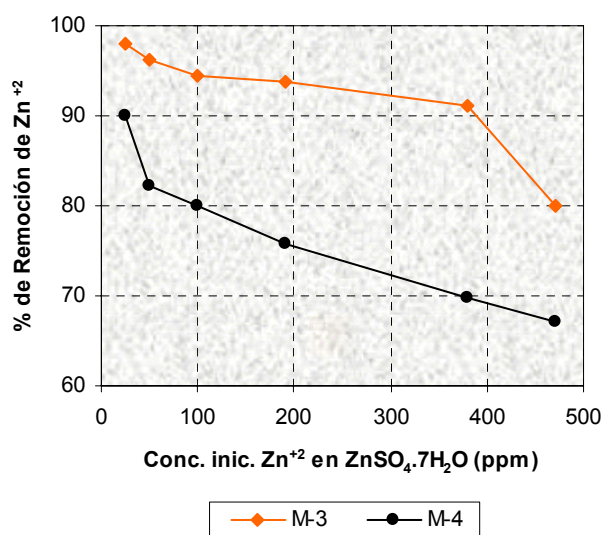


GRAFICO 7.4: CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONC. INICIAL DE IONES Zn^{+2} EN $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ - BENTONITAS SÓDICAS (TABLA B2).



En las curvas de remoción obtenidas se observa, que a medida que se incrementa la concentración inicial de iones Zn^{+2} en la solución de Sulfato de Cinc Heptahidratado, el porcentaje de iones removidos disminuye.

Para concentraciones de 100 ppm en Zn^{+2} , las montmorillonitas cálcicas presentan un porcentaje de remoción superior al 80%, mientras que para las montmorillonitas del tipo sódicas, específicamente para la muestra M-3 ésta alcanza una remoción del 94.4 %.

Aunque la remoción de iones cinc no es total, la muestra M-3 alcanza un porcentaje mayor con respecto al resto de las muestras, el cual representa un 93.7 % aproximadamente siendo la concentración final en solución 12 ppm para concentraciones menores a 200 ppm en Zn^{+2} .

Esto se puede observar en las Tablas B1 y B2, ubicadas en la sección anexos apéndice B, pág. 91.

En las Tablas B3 y B4, se tabulan los datos experimentales correspondientes al tratamiento de las montmorillonitas cálcicas y sódicas con una solución de sulfato de cobre anhidro a diferentes concentraciones.

Las gráficas 7.5 y 7.6 se obtienen al plotear el porcentaje de remoción de iones Cu^{+2} obtenido a diferentes concentraciones (en el eje “Y”) vs. la concentración inicial de iones Cu^{+2} en la solución de CuSO_4 (en el eje “X”).

En ellas se muestra un comportamiento similar al obtenido cuando se tratan las montmorillonitas con la solución de Sulfato de Cinc Heptahidratado, es decir, al incrementarse la concentración de iones Cu^{+2} en la solución inicial el porcentaje de iones removidos disminuye, lo que implica que la arcilla alcanza un máximo de remoción luego del cuál se requeriría incrementar un peso adicional para elevar la remoción.

GRAFICO 7.5 : CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN A LA CONC. INICIAL DE IONES Cu^{+2} EN CuSO_4 ANHIDRO - BENTONITAS CÁLCICAS - (TABLA B3)

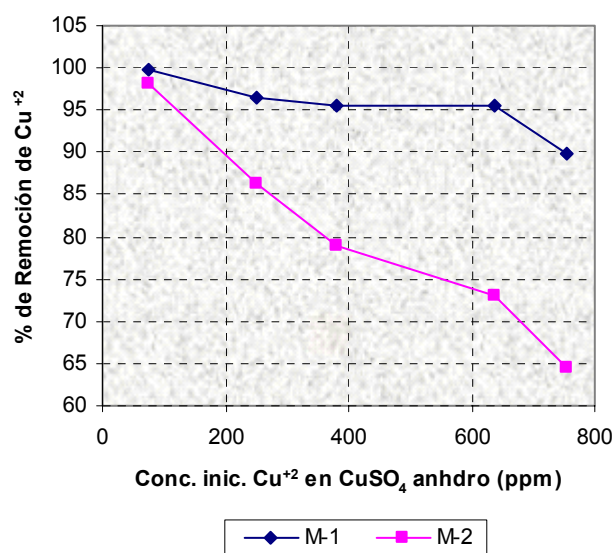
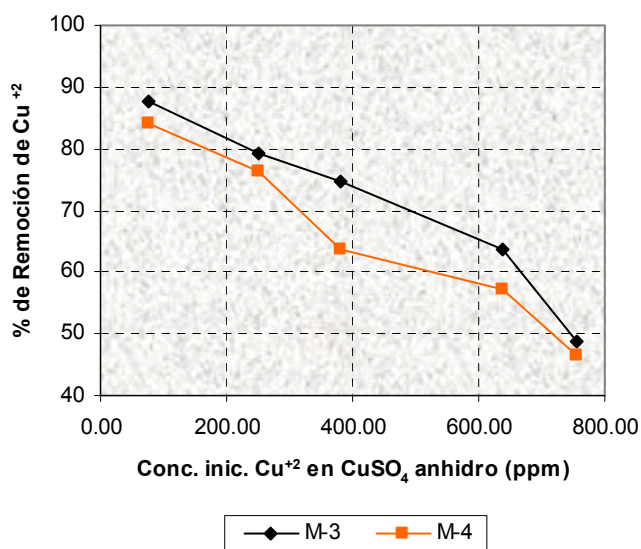


GRAFICO 7.6 : CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN A LA CONC. INICIAL DE IONES Cu^{+2} EN CuSO_4 ANHIDRO - BENTONITAS SÓDICAS - (TABLA B4)



En este caso, las montmorillonitas cálcicas presentan un porcentaje de remoción mayor comparada con las montmorillonitas sódicas.

Para concentraciones menores a 80 ppm, las montmorillonitas cálcicas alcanzan una remoción aproximada al 99 %, mientras que las montmorillonitas sódicas un 86 % en promedio.

Para concentraciones menores a 250 ppm la arcilla montmorillonítica tipo cálcica M-1, alcanza una remoción del 96,4% siendo la concentración final en solución 9 ppm en Cu^{+2} .

Esto se puede observar en las Tablas B3 y B4, ubicadas en la sección anexos apéndice B, pág. 92.

b) Tratamiento de las arcillas con Efluentes Electroquímicos de cinc y cobre.

En las Tablas B5 y B6, ubicados en la sección anexos, apéndice B, pág 93, se encuentran tabuladas las concentraciones finales de los efluentes de cinc después del tratamiento con las montmorillonitas cálcicas y sódicas.

En este caso los efluentes muestreados presentan un pH en el rango de 6-7.

Las gráficas 7.7 y 7.8 muestran que el porcentaje de remoción de iones Zn^{+2} para ambos tipos de arcilla cuando se trabaja con 5 gramos de arcilla/ 200 mL de efluente, tiempo de agitación de 60 minutos en un medio ácido-neutro para concentraciones hasta 100 ppm, se encuentra entre un 98 y 100%.

GRAFICO 7.7: CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONC. INICIAL DE IONES Zn^{+2} EN EFLUENTE DE CINC - BENTONITAS CÁLCICAS (TABLA B5)

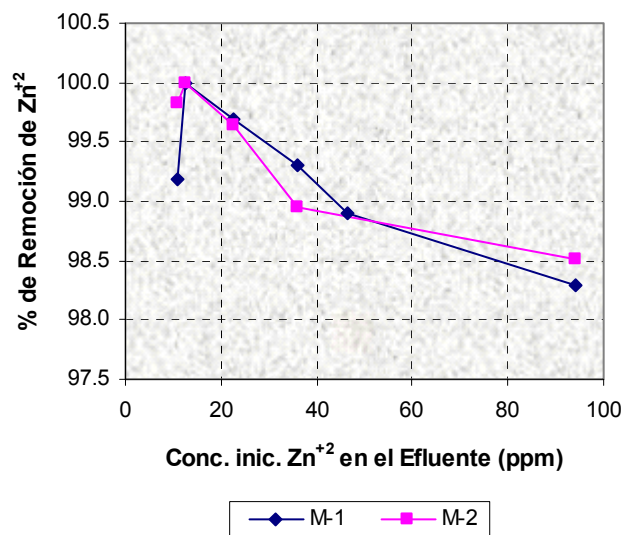
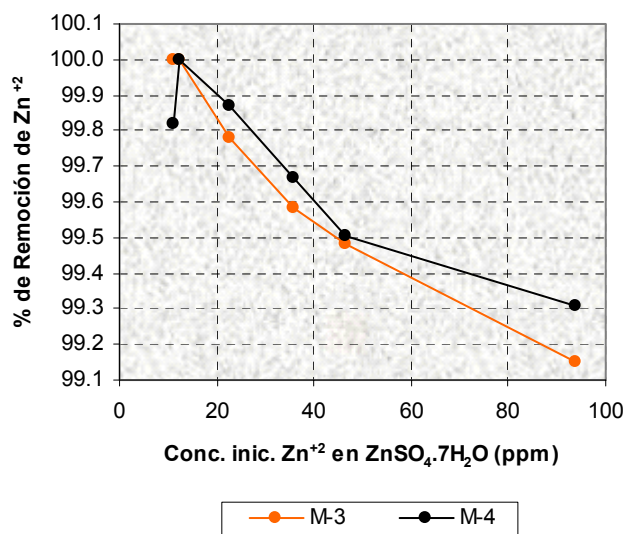


GRAFICO 7.8 : CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONC. INICIAL DE IONES Zn^{+2} EN EFLUENTE DE CINC - BENTONITAS SÓDICAS (TABLA B6)



En las Tablas B7 y B8, ubicados en la sección anexos, apéndice B, pág 94, se encuentran las concentraciones de iones Zn^{+2} que presentan algunas soluciones después del tratamiento con las arcillas, las cuales fueron tomadas en un punto del proceso previo a la poza final de descarte.

Estas muestras presentan un pH básico entre 9-10. Debido, a que valores de pH por encima de 7 reducen la movilidad de los metales pesados. Como en la prueba anterior se comprobó una buena remoción a valores de pH entre 6-7; se procedió a evaluar este grupo de datos regulando las soluciones de los efluentes a un pH entre 4-5, antes de ponerlas en contacto con las arcillas con la finalidad de observar la remoción en este medio. Luego con éstas Tablas se construyen las gráficas 7.9 y 7.10

GRAFICO 7.9 : CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONC. INICIAL DE IONES Zn^{+2} EN EFLUENTE DE CINC - BENTONITAS CÁLCICAS (TABLA B7)

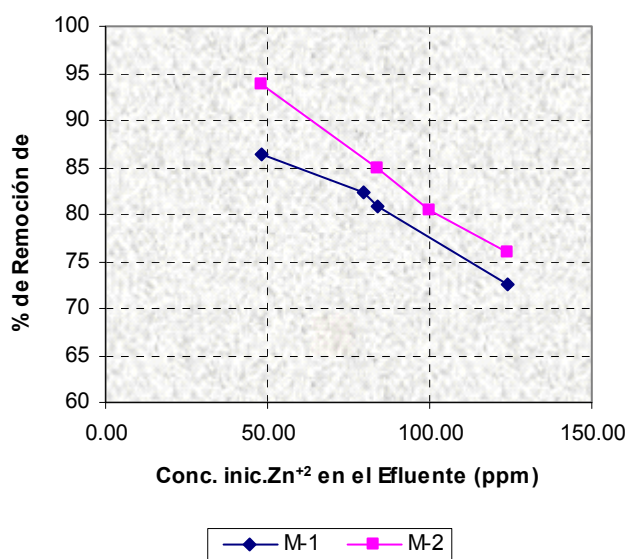
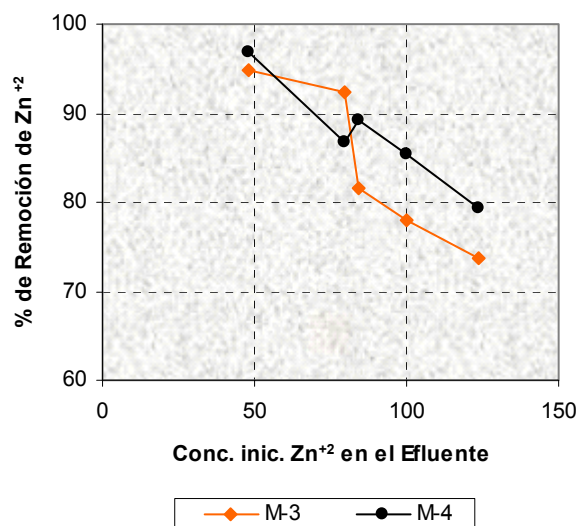


GRAFICO 7.10 : CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONC. INICIAL DE IONES Zn^{+2} EN EFLUENTE DE CINCO - BENTONITAS SÓDICAS (TABLA B8)



Las gráficas de adsorción 7.9 y 7.10 muestran para ambos tipos de montmorillonita una tendencia a disminuir el porcentaje de remoción de iones Zn^{+2} a medida que se incrementa la concentración del efluente.

En este caso, las montmorillonitas sódicas presentan un mayor porcentaje de remoción de estos iones.

Las Tablas B9 y B10, ubicados en la sección anexos, apéndice B, pág 95, muestran los valores del porcentaje de remoción de iones Cu^{+2} alcanzados por las arcillas después del contacto con los efluentes de cobre.

En este caso, todos los efluentes por presentar un pH básico entre 8-9 tuvieron que ser regulados a un pH entre 4-5.

GRAFICO 7.11 : CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONC. INICIAL DE IONES Cu^{+2} EN EFLUENTE DE COBRE - BENTONITAS CÁLCICAS (TABLA B9)

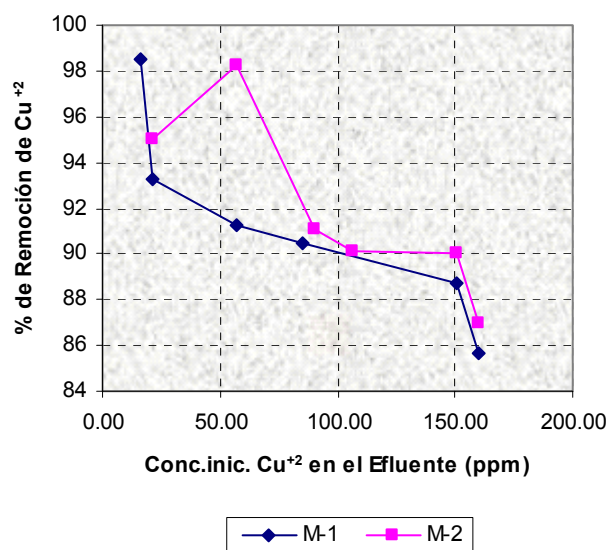
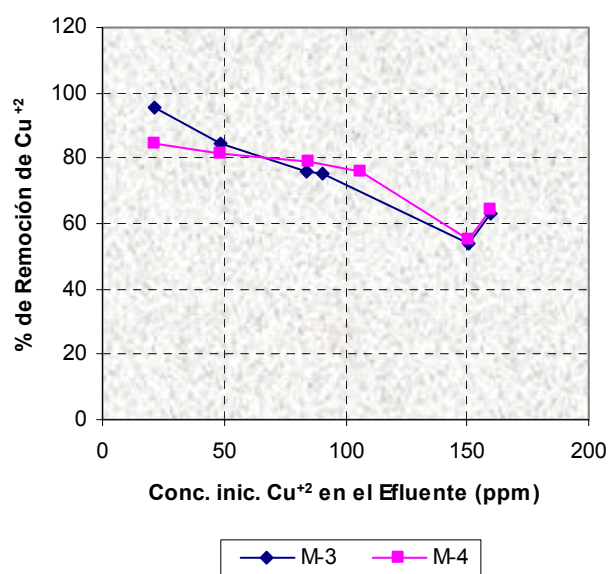


GRAFICO 7.12 : CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONC. INICIAL DE IONES Cu^{+2} EN EFLUENTE DE COBRE - BENTONITAS SÓDICAS (TABLA B10)



En las gráficas 7.11 y 7.12 se puede observar que para concentraciones entre 85 y 90 ppm, las montmorillonitas cálcicas alcanzan un porcentaje de remoción del 91,0% siendo la concentración final en solución 8,0 ppm, mientras que las montmorillonitas tipo sódicas el porcentaje alcanzado es de un 78,0% en promedio siendo la concentración final de iones Cu^{+2} en solución 18 ppm en promedio.

El irregular porcentaje de remoción obtenido para ambos tipos de arcilla puede atribuirse a varios factores entre ellos al pH.

De igual manera como cuando se trabajaron con las soluciones patrones de cobre, las montmorillonitas cálcicas remueven en mayor porcentaje iones Cu^{+2} .

7.3 Determinación de los factores relacionados a la descontaminación de efluentes.

En el caso de la temperatura, las pruebas a nivel de laboratorio se realizaron a temperatura ambiente. Luego se obtuvieron las diversas gráficas que representan las correlaciones del grado de remoción para los sistemas presentados con cada una de las arcillas trabajadas.

El pH, se controló en la primera y segunda etapas del trabajo con la finalidad de establecer las mejores condiciones para favorecer el intercambio y la adsorción de los iones cinc y cobre.

El tiempo de contacto es un factor que puede favorecer la adsorción como disminuir la misma; según las otras dos condiciones anteriormente mencionadas. Estos tres factores determinaron un papel importante en el desarrollo del presente trabajo. Individualmente cada uno influyó en menor o mayor proporción en la remoción de los iones en estudio.

Los parámetros: relación masa de arcilla con volumen de solución, tiempo de contacto, así como el medio en el cuál se favorece la remoción de iones Zn^{+2} y Cu^{+2} , se pueden apreciar en las gráficas: 7.1, 7.2, 7.7-7.8 y 7.11–7.12 respectivamente.

8. CONCLUSIONES

1. Conforme a los resultados obtenidos, las arcillas montmorilloníticas remueven iones Zn^{+2} y Cu^{+2} en este tipo de efluentes. Las montmorillonitas tipo sódicas, remueven en mayor proporción iones Zn^{+2} , mientras que las montmorillonitas tipo cálcicas remueven iones Cu^{+2} .
2. El tratamiento de los efluentes electroquímicos con las arcillas, logra una remoción de iones Zn^{+2} superior al 99 % con montmorillonitas sódicas y cálcicas para concentraciones de 94 ppm cuando se encuentran en un pH 6-7.
Una remoción de iones Cu^{+2} del 98 % para concentraciones de 57 ppm siendo la concentración final en solución 1,0 ppm y una remoción del 90% aproximadamente para concentraciones de 160 ppm con montmorillonitas tipo cálcicas para valores de pH regulados entre 4-5.
3. Para optimizar la remoción de iones Zn^{+2} y Cu^{+2} cuando estos efluentes se encuentran en medio básico es necesario regular el pH.
4. Según los datos publicados por la revista Metal Finishing, (Sección anexos-apéndice C, pág 96), los límites máximos permisibles para el caso del cinc se encuentra en 2.61 ppm.y para el caso del cobre en 3.38 ppm.
De acuerdo a ellos, se logra el objetivo de descontaminar los efluentes de cinc con ambos tipos de arcilla montmorillonítica para concentraciones hasta 94 ppm, y en el caso del cobre para concentraciones de 57 ppm con la montmorillonita cálcica M-2.

9. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda el uso de las arcillas montmorillonitas del tipo cálcicas para descontaminar los efluentes de cobre y el uso de las montmorillonitas sódicas, para el tratamiento de efluentes de cinc.
2. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el presente trabajo, se recomienda continuar con las pruebas a fin de obtener las isothermas de adsorción. Así mismo, determinar a nivel estructural el grado de intercambio iónico que pueda existir.
3. Debido a la variabilidad en la concentración que hay en éste tipo de efluentes, se recomienda recepcionar los mismos en un tanque con el fin de homogenizar el efluente antes de someterlo a tratamiento con las arcillas.
4. Se sugiere realizar las pruebas respectivas para optimizar la cantidad de arcilla a utilizar en el tratamiento con los efluentes.

10. BIBLIOGRAFIA

- 1 Donald F. Othmer y Raymond E. Kirk, “Enciclopedia de la Tecnología Química”, Ed. Uteha, Tomo IV, 24-30, (1949.)
- 2 Félix Singer, Sonja S. Singer “Enciclopedia de la Química Industrial” , Ed. Urmo S.A, 1º Edición en Español, Tomo IX, 25-47, 68-83, 325, 347, 372, (1979).
- 3 C.E. Millar, L.M. Turk, H.D. Foth “Fundamentos de la Ciencia del Suelo”, Ed Continental S.A, 3º Edición, Cap. 6, 197-202, México 22 D.F.
- 4 Cornelius S. Hurlbut, Jr , “Manual de Mineralogía de Dana” , Ed. Reverté S.A, Edición Español, Barcelona, 417-420, 422, 478-479, 486, 492, (1980).
- 5 L.G. Berry y Brian Mason “Mineralogía”, Ed. Aguilar, Impreso en España, Madrid, Cap. 7 pág. 301 Cap. 16 pág 520-526, 562- 573, (1966).
- 6 Alberto Pool Ramírez L. “Yacimiento de Bentonita en el Perú”, Revista del Capítulo de Ing. Geólogos- Colegio de Ing. del Perú. “Geología 84”, Vol. N° 1, 49-50, (1984).
- 7 David S. Zambrano Mayorga, Tesis, “Estudio de las Bentonitas y Principales ocurrencias en el País”, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Escuela Académico Profesional de Ingeniería Geológica, 8, 14-15, (1985).
- 8 Carl A. Keyser , “Ciencia de Materiales para Ingeniería” , Ed. Limusa, 1º Edición, México, Cap. 10, 279-280, (1975).
- 9 Emilia García Romero- Mercedes Suárez Barrios, “Las Arcillas: Propiedades y Usos”, Universidad Complutense - Universidad de Salamanca, España, 3-7.

- 10 Ralph E. Grim, "Clay Mineralogy", Mac. Graw Hill Book Company, New York, Cap. Seven, 185-188, (1968).
- 11 Ana María Osorio A.- Gisela B. Zarate A. "Evaluación Teórico Experimental del Intercambio Iónico en Arcillas", VI Congreso peruano de Ing. Química realizado U.N.M.S.M, libro de resumen pág. 21, Octubre, (1996).
- 12 Juan Carlos Ramirez L. "Las Arcillas en el Perú, su naturaleza y posibilidades", Revista Minería N° 181, Marzo-Abril 1984, 5-9, (1984).
- 13 Robert E. Treybal, "Operaciones de Transferencia de Masa", Ed. Mc Graw-Hill, Traducido de la 3° Edic. en inglés, Impreso en México, Cap. 11, (2000).
- 14 Elemer Bornemisza, Universidad de Costa Rica, "Introducción a la Química de los Suelos", (Monografía), Secretaría General de la OEA, Cap 3, (1982).
- 15 V.N. Alexeiev, "Análisis Químico Cuantitativo", Ed. MIR Moscú, Edición en español, 114- 115, (1976).
- 16 Donald F. Othmer y Raymond E. Kirk, "Enciclopedia de la Tecnología Química", Ed. Uteha, Edición en Español, Tomo I, 454,466-470, (1962).
- 17 Hinrich L. Bohn – Brian L. Mc. Neal, "Química del Suelo", Ed. Limusa, 1° Edición, México, Cap 6, 175-185, (1993).
- 18 Guadalupe López Laos, Nora Rojas P., Patricio M., "Isotermas de Adsorción", Folleto 124, 22-24,(1995).
- 19 Donald F. Othmer y Raymond E. Kirk, "Enciclopedia de la Tecnología Química", Ed. Uteha, 1° Edición en Español, Tomo IX, 706-711-722, (1961).

- 20 Firman E. Bear, “Química del Suelo”, Ed. Interciencia, Madrid, 1º Edición Española, 27-29, 151-161, 164-168, (1963).
- 21 INDECOPY, “Desarrollo de la Tecnología de Evaluación de Bentonitas para su uso en fundición”, Dirección de Tecnología / División de Industrias Mecánicas DT/DIME 072-80. pág. 8-9, Nov.(1983).
- 22 Ana María Osorio Anaya, “Aplicación de las arcillas en la descontaminación de efluentes líquidos”, XII Congreso de Química realizado por la Sociedad Química del Perú, Octubre, (2004).

APENDICE A

- A1. Reporte de los análisis químicos de las arcillas seleccionadas (INGEMMET).
- A2. Fichas ASTM (patrón de reconocimiento de las arcillas caoliníticas y montmorilloníticas).
- A3. Análisis mineralógicos por difracción de rayos X y difractogramas obtenidos por el INGEMMET.
- A4. Resultado de los análisis en las soluciones simuladas de cinc y cobre después del contacto con las arcillas (intercambio de iones).
- A5. Diagrama de bloques de los baños alcalinos de cinc y cobre de la empresa electroquímica cuyos efluentes fueron tratados.

A1. REPORTE DE LOS ANÁLISIS QUÍMICO



SECTOR ENERGIA Y MINAS
INGEMMET

Instituto Geológico Minero y Metalúrgico

DIRECCION DE LABORATORIOS

(LABORATORIO DE QUIMICA ANALITICA)

ORDEN DE TRABAJO-INT. : N° 002-99
SOLICITADO POR : Oficio N° 272-D-FQIQ-99
ANALISIS DE : Srta. Gisela Belén Zárate Anchante
FECHA : ROCA TOTAL
Lima, 28 de Mayo de 1999

CODIGO	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	CaO %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	H ₂ O 105°C %	PxC %
A-2	69.2	11.3	0.03	0.61	0.027	2.97	0.85	2.53	1.21	4.05	9.51
A-3	61.7	12.2	0.10	3.22	0.023	0.70	1.89	2.10	0.60	12.30	16.56
A-5	58.4	17.4	0.05	2.41	0.024	2.01	3.99	0.42	0.30	6.08	14.08
A-6	62.3	11.7	0.13	3.04	0.023	0.87	2.05	2.95	0.60	11.09	15.73

* Incluye % H₂O 105° C.

Ing° RUFO PAREDES PACHECO
Director de Laboratorio
INGEMMET

Quím. MARIA JARA F.
Laboratorio de Análisis Geoquímico
INGEMMET

A2. FICHAS ASTM PARA IDENTIFICACIÓN DE UNA SUSTANCIA MINERALÓGICA

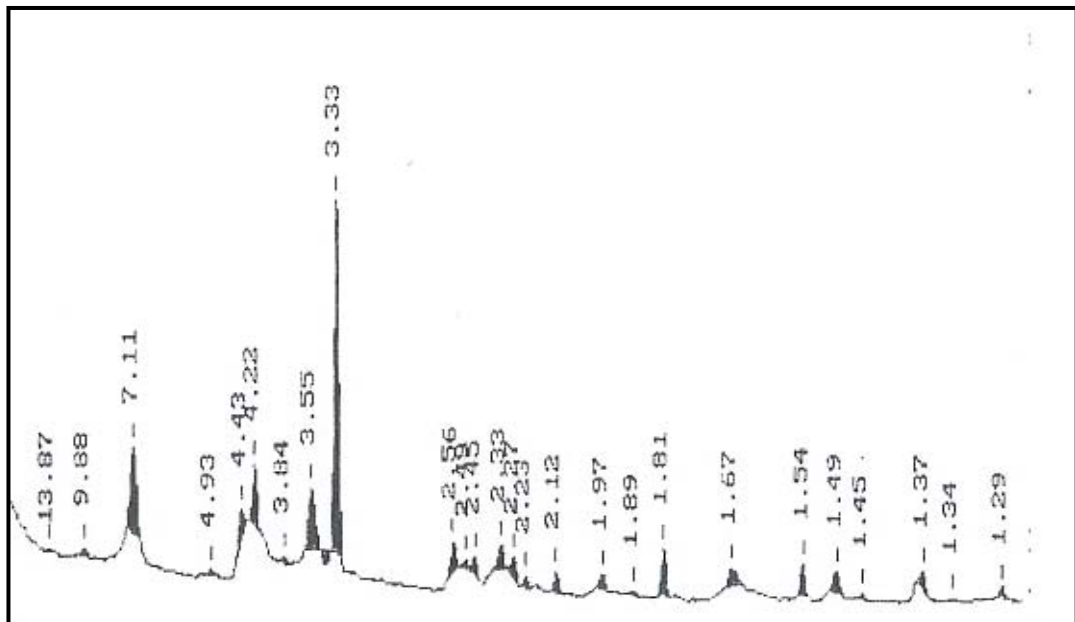
13-135 MAJOR CORRECTION

D	15.0	4.5	5.05	15.0	Ca _{0.24} Na _{0.01} Mg _{0.36} Fe _{0.02} Al _{1.75} Si _{3.87} O ₁₀ (OH) ₂ . 1.078 H ₂ O					
I/I ₁	100	80	60	100	Calcium Magnesium Aluminium Silicate Hidróxide Hidrate					
					MONTMORILLONITE					
Rad.	λ	Filter		Dia.	d°	I/I ₁	Hkl	d°	I/I ₁	hkl
Cut off	I/I ₁ Diffractometer				15.0*	100				
Ref. Postenquist,	Norsk Geol.		39.350(1959)		5.01	60				
Sys.	S.G.				4.50	80	001			
a _o 5.2 b _o 9.0	c _o 15.0		A	C	3.77	20	003			
α	β	γ	Z	Dx	3.50	10	110.020			
ε α	n ω β	ε γ		Sign			004			
2v	D	mp		Color	3.30	10				
Ref.					3.02	60				
SAMPLE FROM SKYRVEDALEN, HEMSEDAL, NORFAT ANALYSIS S: 59.58 SiO ₂ , 22.96 Al ₂ O ₃ , 0.47 Fe ₂ O ₃ , 3.67 MgO, 3.38 CaO, 0.06 Na ₂ O, Co53 110°- 950° 9.61 * EXPANDE TO 18.0 with GLYCEROL TREATMENT.					(2.58)					
					(2.50)	40	005			
					2.26	10	200			
							006			
					2.15	10				
					1.88	10				
					1.70	30	007			
					1.50	50	008			
					1.493	50	009			
							060			
					1.285	20				
					1.243	20				

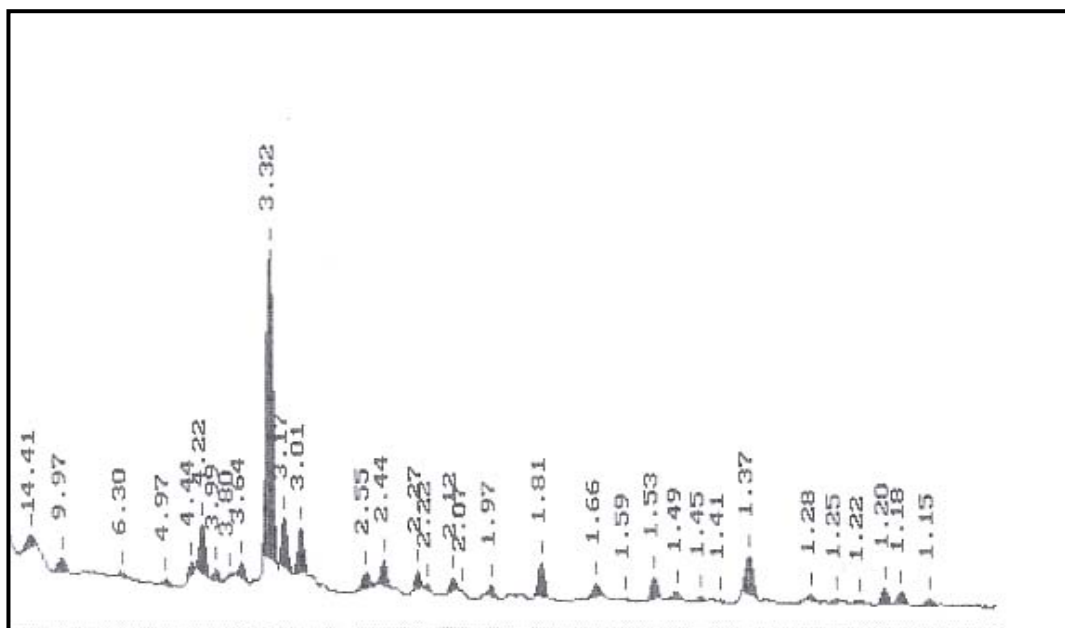
6-0221 MAJOR CORRECTION

D	3.58	7.18	1.49	7.18	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄						
I/I1	100	100	100	100	Aluminium Silicate Hidrate						
					KAOLINITE 1MD						
Rad.Coka	λ= 1.7902Å		Filter FE		dÅ	I/I ₁	Hkl	dÅ	I/I ₁	hkl	
Dia. 19.20 CM	Cut off		Coll.		7.18	100	001	1.310	10s	204	
I/I ₁ VISUAL			d COTT.Abs?		4.48	80s	02-	1.287	30	261.401	
Ref. Robertson, Brindley, Mackenzie, AM.MIN. 39					3.58	100+	002			334.063	
118-38 (1954)					2.565	80	201.130	1.265	10s	32	
Sys. PSEUDO-MONOCLINIC a ₀ 5.16 b ₀ 8.93 c ₀ 7.39 S.G. A0.578 C0.828 α β104.5° γ Z 2 Dx.2.600					2.502	80	131,300			262.400	
					2.386	80	003	1.249	s	403.261	
					2.341	90s	202,131	1.236	30s	006	
					2.206	10s	132,201	1.194	10		
					1.989	40	203,132				
					1.789	40	004				
					1.666	50	204,133				
					1.541	10s	134,203				
					1.488	100	060,31				
					1.458	30	332,061				
ε α n ω β ε γ Sign 2v D mp Color: white Ref. ! 81D.					1.432	20	330				
					1.375	10s	0,05				
					1.39	10	333.062				
KAOLIN CLAY FROM PUGU, TANGANTIKA. ALSO ELECTRÓN OPTICAL, AND DIFFERENTIAL THERMAL DATA AND CHENICAL ANÁLISIS GIVEN.							331				
							135				

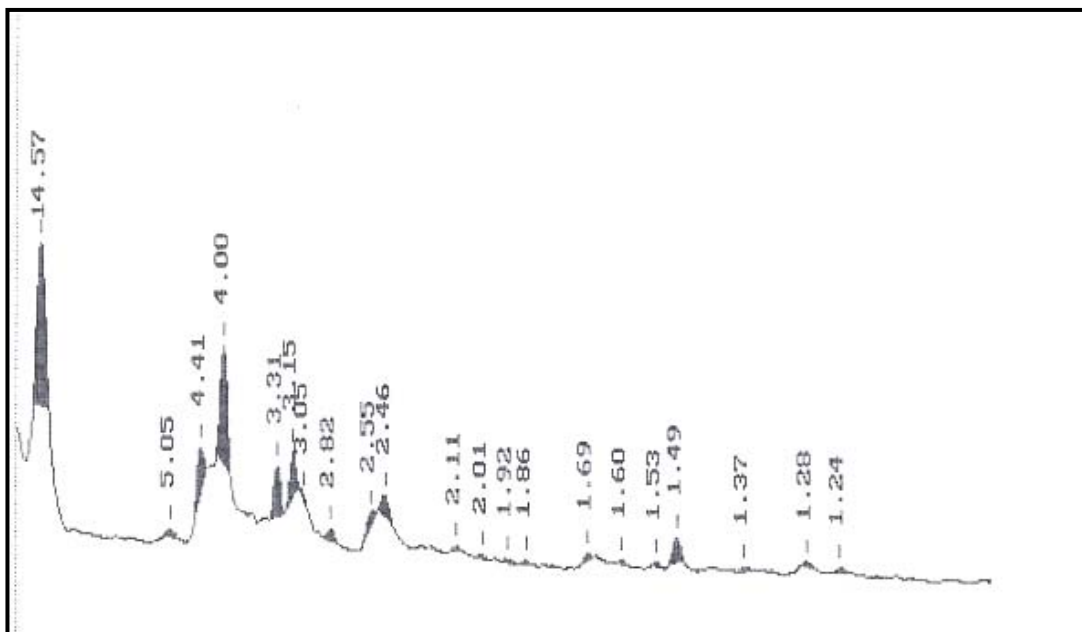
A3a. ANALISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X



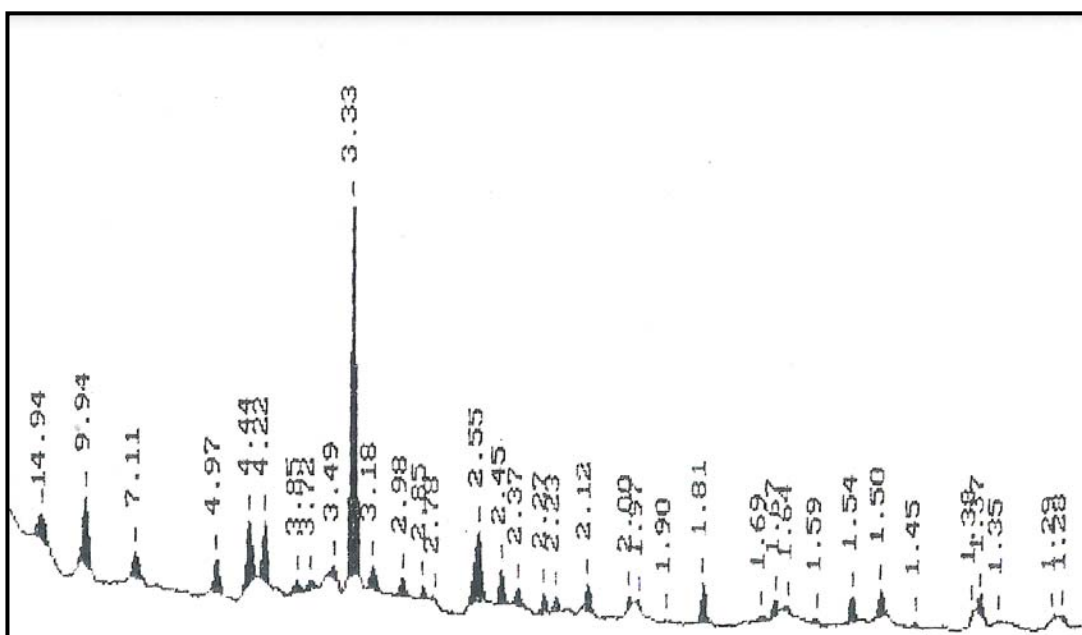
DIFRACTOGRAMA A - 1 : ARCILLA CAOLINÍTICA



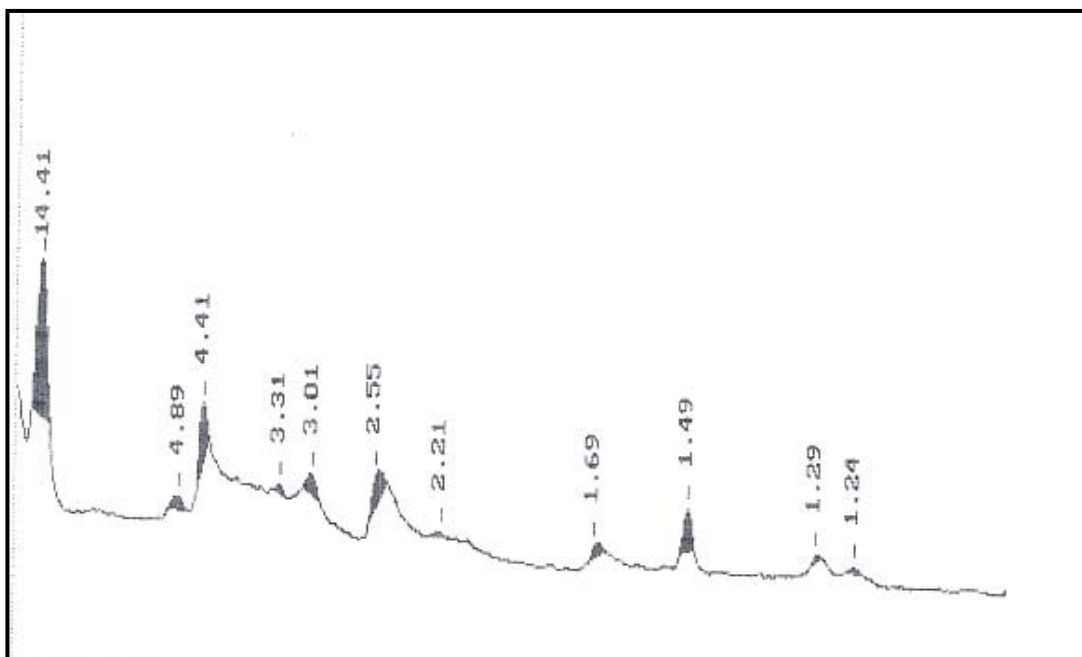
DIFRACTOGRAMA A - 2 : ARCILLA MONTMORILLONÍTICA CÁLCICA



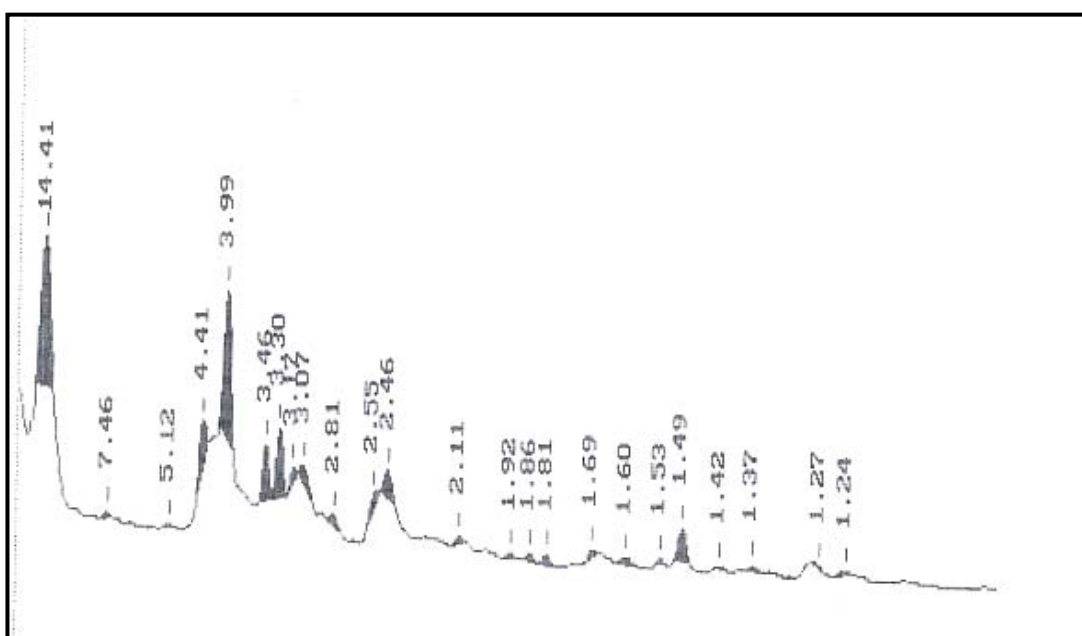
DIFRACTOGRAMA A - 3 : ARCILLA MONTMORILLONÍTICA SÓDICA



DIFRACTOGRAMA A - 4 : ARCILLA CAOLÍNICA



DIFRACTOGRAMA A - 5 : ARCILLA MONTMORILLONÍTICA CÁLCICA



DIFRACTOGRAMA A - 6 : ARCILLA MONTMORILLONÍTICA SÓDICA

A3b. ANÁLISIS MINERALÓGICO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X



SECTOR ENERGIA Y MINAS

INGEMMET

Instituto Geológico Minero y Metalúrgico

DIRECCION DE LABORATORIOS ANALISIS MINERALOGICO POR DIFRACCION DE RAYOS X

REPORTE N° 044-99-DL-LRX

ORDEN DE TRABAJO	:	100/99
SOLICITADO	:	Srta. GISELA BELEN ZARATE
N° DE MUESTRAS	:	ANCHANTE
FECHA	:	12
	:	Lima 16 de Junio de 1999

RESULTADOS DE LA MUESTRA A2

N° MINERAL	CONCENTR. %	GRUPO	FORMULA
1 MONTMORILLONITA	9.43	SILICATO	Ca-Na-Mg-Fe-Al-Si-O
2 SERICITA MUSCOVITA	3.44	SILICATO	--KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
3 CUARZO	68.82	OXIDO	SiO ₂
4 PLAGIOCLASA	9.09	ALUMINO SILICATO	Na-Al-Si-O-Ca-Al-Si
5 CALCITA	9.22	CARBONATO	CaCO ₃

RESULTADOS DE LA MUESTRA A-3

N° MINERAL	CONCENTR. %	GRUPO	FORMULA
1 MONTMORILLONITA	70.25	SILICATO	Ca-Na-Mg-Fe-Al-Si-O
2 CRISTOBALITA	21.60	OXIDO	SiO ₂
3 CUARZO	8.15	OXIDO	SiO ₂

RESULTADOS DE LA MUESTRA A3Cu

N° MINERAL	CONCENTR. %	GRUPO	FORMULA
1 MONTMORILLONITA	67.29	SILICATO	Ca-Na-Mg-Fe-Al-Si-O
2 CRISTOBALITA	23.26	OXIDO	SiO ₂
3 CUARZO	7.39	OXIDO	SiO ₂
4 PLAGIOCLASA	2.06	ALUMINO SILICATO	Na-Al-Si-O-Ca-Al-Si

RESULTADOS DE LA MUESTRA A3Cu1

Nº MINERAL	CONCENTR. %	GRUPO	FORMULA
1 MONTMORILLONITA	58.50	SILICATO	Ca-Na-Mg-Fe-Al-Si-O
2 CRISTOBALITA	30.03	OXIDO	SiO ₂
3 CUARZO	10.55	OXIDO	SiO ₂
4 PLAGIOCLASA	0.92	ALUMINO SILICATO	Na-Al-Si-O-Ca-Al-Si

RESULTADOS DE LA MUESTRA A3Zn

Nº MINERAL	CONCENTR. %	GRUPO	FORMULA
1 MONTMORILLONITA	59.33	SILICATO	Ca-Na-Mg-Fe-Al-Si-O
2 CRISTOBALITA	22.94	OXIDO	SiO ₂
3 CUARZO	12.02	OXIDO	SiO ₂
4 PLAGIOCLASA	5.71	ALUMINO SILICATO	Na-Al-Si-O-Ca-Al-Si

RESULTADOS DE LA MUESTRA A3Zn1

Nº MINERAL	CONCENTR. %	GRUPO	FORMULA
1 MONTMORILLONITA	66.65	SILICATO	Ca-Na-Mg-Fe-Al-Si-O
2 CRISTOBALITA	24.03	OXIDO	SiO ₂
3 CUARZO ALFA	7.83	OXIDO	SiO ₂
4 PLAGIOCLASA	1.49	ALUMINO SILICATO	Na-Al-Si-O-Ca-Al-Si

RESULTADOS DE LA MUESTRA A-5

Nº MINERAL	CONCENTR. %	GRUPO	FORMULA
1 MONTMORILLONITA	98.22	SILICATO	Ca-Na-Mg-Fe-Al-Si-O
2 CUARZO	1.78	OXIDO	SiO ₂

RESULTADOS DE LA MUESTRA A5Cu

Nº MINERAL	CONCENTR. %	GRUPO	FORMULA
1 MONTMORILLONITA	98.18	SILICATO	Ca-Na-Mg-Fe-Al-Si-O
2 CUARZO	1.82	OXIDO	SiO ₂

RESULTADOS DE LA MUESTRA A5Zn

Nº MINERAL	CONCENTR. %	GRUPO	FORMULA
1 MONTMORILLONITA	98.77	SILICATO	Ca-Na-Mg-Fe-Al-Si-O
2 CUARZO	1.23	OXIDO	SiO2

RESULTADOS DE LA MUESTRA A6

Nº MINERAL	CONCENTR. %	GRUPO	FORMULA
1 MONTMORILLONITA	57.85	SILICATO	Al2O3.4SiO2.H2O.nH2
2 YESO	0.84	SULFATO	CaSO4.2H2O
3 CRISTOBALITA	22.39	OXIDO	SiO2
4 ANHIDRITA	7.45	SULFATO	CaSO4
5 CUARZO	9.88	OXIDO	SiO2
6 PLAGIOCLASA	1.59	ALUMINO SILICATO	Na-Al-Si-O-Ca-Al-Si

RESULTADOS DE LA MUESTRA A6Cu

Nº MINERAL	CONCENTR. %	GRUPO	FORMULA
1 MONTMORILLONITA	51.02	SILICATO	Na-K-Ca-Mg-Al-Si-O-
2 CRISTOBALITA	33.69	OXIDO	SiO2
3 CUARZO	14.50	OXIDO	SiO2
4 PLAGIOCLASA	0.79	ALUMINO SILICATO	Na-Al-Si-O-Ca-Al-Si

RESULTADOS DE LA MUESTRA A6Zn

Nº MINERAL	CONCENTR. %	GRUPO	FORMULA
1 MONTMORILLONITA	53.61	SILICATO	Al2O3.4SiO2.H2O.nH2
2 CRISTOBALITA	32.15	OXIDO	SiO2
3 CUARZO	12.95	OXIDO	SiO2
4 PLAGIOCLASA	1.29	ALUMINO SILICATO	Na-Al-Si-O-Ca-Al-Si


Ing. RUFO PAREDES PACHECO
Director de Laboratorio
INGEMMET


Espec. PALERMO CARRASCO G.
Labs. de Rayos X y Anals. Multielemental
INGEMMET

A4. RESULTADO DE LOS ANÁLISIS EN LAS SOLUCIONES SIMULADAS DE CINC Y COBRE DESPUÉS DEL CONTACTO CON LAS ARCILLAS (INTERCAMBIO DE IONES).

TABLA A4a: CC. FINAL DE IONES Zn^{+2} , Na^{+1} y Ca^{+2} DESPUES DEL CONTACTO DE LAS ARCILLAS CON UNA SOLUCIÓN DE $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (VOLUMEN : 200 mL, CONCENTRACIÓN INICIAL : 380 ppm).

Arcilla	Concentración en solución (ppm)			Zn^{+2} Adsorbido	% Remoción
	Zn^{+2}	Na^{+1}	Ca^{+2}		
M - 1	56,0	99,0	50,0	324,0	85,26
M - 2	80,5	24,0	69,0	299,5	78,82
M - 3	34,0	171	11,2	346,0	91,05
M - 4	115	335	82,0	265,0	69,74

TABLA A4b: CC. FINAL DE IONES Cu^{+2} , Na^{+1} y Ca^{+2} DESPUES DEL CONTACTO DE LAS ARCILLAS CON UNA SOLUCIÓN DE $CuSO_4$ ANHIDRO (VOLUMEN : 200 mL, CONCENTRACIÓN INICIAL : 380 ppm).

Arcilla	Concentración en solución (ppm)			Cu^{+2} Adsorbido	% Remoción
	Cu^{+2}	Na^{+1}	Ca^{+2}		
M - 1	17	91,0	227,0	363	95,53
M - 2	80	3,0	136,6	300	78,95
M - 3	96	244	12,4	284	74,74
M - 4	138	299	28,6	242	63,68

A5.a DIAGRAMA DE BLOQUES - CINCADO ALCALINO

DESENGRASE	Las piezas son lavadas con kerosene y secadas con aserrín.
DECAPADO	La tina es de fibra de vidrio. Para retirar el óxido se usa HCl 50/50.
ENJUAGUE	Agua potable
ENJUAGUE	Agua potable
NEUTRALIZADO C/ SODA	$H_2O + NaOH$ (T° ambiente) t: 2' – 5'
ENJUAGUE	Agua potable
ZINCADO	$ZnO + NaCN + NaOH$, t: 10' pH: 12 – 14, T° : 20°C , 8-12 Voltios Anodos de cinc de 99.99 %
ENJUAGUE	Agua potable
ENJUAGUE	Agua potable
PASIVADO	Con HNO_3 al 33 %, para abrillantar la pieza
ENJUAGUE	Agua potable
SECADO	Con aire

A5.b DIAGRAMA DE BLOQUES - COBREADO ALCALINO

DESENGRASE ELECTROLÍTICO	NaOH + detergente
ENJUAGUE	Agua corriente
ENJUAGUE	Con HCl comercial, Acido muriático al 99%.
ENJUAGUE	Agua caliente para eliminar el ácido
COBREADO ALCALINO	CuCN + NaCN + NaOH , pH: 11.5 Anodo de cobre electrolítico del 99.99% T°: 40°C .
ENJUAGUE	Agua corriente
ENJUAGUE	Agua corriente
NEUTRALIZACIÓN C/ H₂O + H₂SO₄	Para evitar que queden trazas de sodio que atacaría la pieza.

APENDICE B

TABLA B1

CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN, BENTONITAS CÁLCICAS
CON SOLUC. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CONC. 25ppm - 500 ppm Zn^{+2}

Conc. inic. ppm Zn^{+2}	ppm Zn^{+2} solución	ppm Zn^{+2} Removidos	% Remoción
M – 1			
25,00	1,000	24,00	96,00
50,00	3,000	47,00	94,00
100,0	8,000	92,00	92,00
190,0	24,00	166,0	87,37
380,0	56,00	324,0	85,26
470,0	120,0	350,0	74,47
M – 2			
25,00	2,000	23,00	92,00
50,00	4,250	45,75	91,50
100,0	17,90	82,10	82,10
190,0	64,00	126,0	66,32
380,0	80,50	299,5	78,82
470,0	145,0	325,0	69,15

TABLA B2

CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN, BENTONITAS SODICAS
CON SOLUC. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CONC. 25ppm - 500 ppm de Zn^{+2}

Conc. inic. ppm Zn^{+2}	ppm Zn^{+2} solución	ppm Zn^{+2} Removidos	% Remoción
M – 3			
25.00	0.500	24.50	98.00
50.00	1.900	48.10	96.20
100.0	5.600	94.40	94.40
190.0	12.00	178.0	93.68
380.0	34.00	346.0	91.05
470.0	94.00	376.0	80.00
M – 4			
25.00	2.500	22.50	90.00
50.00	8.900	41.10	82.20
100.0	20.00	80.00	80.00
190.0	46.00	144.0	75.79
380.0	115.0	265.0	69.74
470.0	155.0	315.0	67.02

TABLA B3
CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN, BENTONITAS CALCICAS
CON SOLUC. CuSO₄ ANHIDRO, CONC. 50 ppm - 1000 ppm Cu⁺²

Conc. inic. ppm Cu ⁺²	ppm Cu ⁺² solución	ppm Cu ⁺² Removidos	% Remoción
M – 1			
75.60	0.200	75.40	99.74
250.0	9.000	241.0	96.40
380.0	17.00	363.0	95.53
638.0	29.00	609.0	95.45
756.0	76.00	680.0	89.95
M – 2			
75.60	1.320	74.28	98.25
250.0	34.00	216.0	86.40
380.0	80.00	300.0	78.95
638.0	172.0	466.0	73.04
756.0	268.0	488.0	64.55

TABLA B4
CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN, BENTONITAS SODICAS CON
SOLUC. CuSO₄ ANHIDRO, CONC. 50 ppm - 1000 ppm Cu⁺²

Conc. inic. ppm Cu ⁺²	ppm Cu ⁺² solución	ppm Cu ⁺² Removidos	% Remoción
M – 3			
75.60	9.200	66.40	87.83
250.0	52.00	198.0	79.20
380.0	96.00	284.0	74.74
638.0	232.0	406.0	63.64
756.0	388.0	368.0	48.68
M – 4			
75.60	11.90	63.70	84.26
250.0	59.00	191.0	76.40
380.0	138.0	242.0	63.68
638.0	272.4	365.6	57.30
756.0	404.0	352.0	46.56

TABLA B5
CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN, BENTONITAS CÁLCICAS CON
EFLUENTE DE CINC, CONC. 10 ppm - 100 ppm Zn^{+2} , pH 6-7

Conc. inic. ppm Zn^{+2}	ppm Zn^{+2} solución	ppm Zn^{+2} Removidos	% Remoción
M – 1			
11.00	0.09	10.91	99.18
12.50	0.00	12.50	100.0
22.50	0.07	22.43	99.69
36.00	0.25	35.75	99.31
46.50	0.51	45.99	98.90
94.00	1.60	92.40	98.30
M – 2			
11.00	0.02	10.98	99.82
12.50	0.00	12.50	100.0
22.50	0.08	22.42	99.64
36.00	0.38	35.62	98.94
46.50	1.02	45.48	97.81
94.00	1.40	92.60	98.51

TABLA B6
CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN, BENTONITAS SÓDICAS CON
EFLUENTE DE CINC, CONC. 10 ppm - 100 ppm Zn^{+2} , pH 6-7

Conc. Inic. pm Zn^{+2}	ppm Zn^{+2} solución	ppm Zn^{+2} Removidos	% Remoción
M – 3			
11.00	0.00	11.00	100.0
12.50	0.00	12.50	100.0
22.50	0.05	22.45	99.78
36.00	0.15	35.85	99.58
46.50	0.24	46.26	99.48
94.00	0.80	93.20	99.15
M – 4			
11.00	0.02	10.98	99.82
12.50	0.00	12.50	100.0
22.50	0.03	22.47	99.87
36.00	0.12	35.88	99.67
46.50	0.23	46.27	99.51
94.00	0.65	93.35	99.31

TABLA B7

CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN, BENTONITAS CÁLCICAS

CON EFLUENTE DE CINC, CONC. 50 ppm - 130 ppm Zn^{+2}

pH inic. 9-10, pH regulado 4-5

Conc. inic. ppm Zn^{+2}	ppm Zn^{+2} solución	ppm Zn^{+2} Removidos	% Remoción
M – 1			
48.00	6.500	41.50	86.46
79.50	14.10	65.40	82.26
84.00	16.00	68.00	80.95
100.0	31.30	68.70	68.70
124.0	34.00	90.00	72.58
M – 2			
48.00	3.000	45.00	93.75
79.50	4.200	75.30	94.72
84.00	12.60	71.40	85.00
100.0	19.50	80.50	80.50
124.0	29.80	94.20	75.97

TABLA B8

CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN, BENTONITAS SODICAS

CON EFLUENTE DE CINC, CONC. 50 ppm - 130 ppm Zn^{+2}

pH inic. 9-10, pH regulado 4-5

Conc. inic. ppm Zn^{+2}	ppm Zn^{+2} solución	ppm Zn^{+2} Removidos	% Remoción
M – 3			
48.00	2.500	45.50	94.79
79.50	6.000	73.50	92.45
84.00	15.50	68.50	81.55
100.0	22.00	78.00	78.00
124.0	32.50	91.50	73.79
M – 4			
48.00	1.500	46.50	96.88
79.50	10.50	69.00	86.79
84.00	9.000	75.00	89.29
100.0	14.50	85.50	85.50
124.0	25.50	98.50	79.44

TABLA B9
CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN, BENTONITAS CALCICAS
CON EFLUENTE DE COBRE, CONC. 10 ppm - 160 ppm Cu^{+2}
pH inic. 8-9, pH regulado 4-5

Conc. inic. ppm Cu^{+2}	ppm Cu^{+2} solución	ppm Cu^{+2} Removidos	% Remoción
M – 1			
16.50	0.240	16.26	98.55
21.30	1.430	19.87	93.29
57.00	5.000	52.00	91.23
85.00	8.100	76.90	90.47
151.0	17.00	134.0	88.74
160.0	23.00	137.0	85.63
M – 2			
21.30	1.070	20.23	94.98
57.00	1.000	56.00	98.25
90.50	8.090	82.41	91.06
106.0	10.50	95.50	90.09
151.0	15.10	135.9	90.00
160.0	20.80	139.2	87.00

TABLA B10
CORRELACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN, BENTONITAS SODICAS CON
EFLUENTE DE COBRE, CONC. 10 ppm - 160 ppm Cu^{+2}
pH inic. 8-9, pH regulado 4-5

Conc. inic. ppm Cu^{+2}	ppm Cu^{+2} solución	ppm Cu^{+2} Removidos	% Remoción
M – 3			
21.30	0.930	20.37	95.63
48.60	7.460	41.14	84.65
84.25	20.05	64.20	76.20
90.50	22.50	68.00	75.14
151.0	69.60	81.40	53.91
160.0	59.00	101.0	63.13
M – 4			
21.30	3.300	18.00	84.51
48.60	8.000	39.50	81.28
85.00	17.80	67.20	79.06
106.0	25.80	80.20	75.66
151.0	67.45	83.50	55.30
160.0	57.00	103.0	64.38

APENDICE C

Industrial Wastewater Discharge Compliance

FEBRUARY 26, 1998

WORKSHOP 1

ENVIRONMENTAL TRAINING WORKSHOPS FOR METAL FINISHERS

Federal Standards for Sewer Discharges

40 CFR 433 New Sources

For: All new metal finishing operations

Pollutant (mg/L)	Month-Av	Daily-Max
Cooper	2.07	3.38
Zinc	1.48	2.61

Waswtewater Discharge. Standars and Limits for Metal Finishers

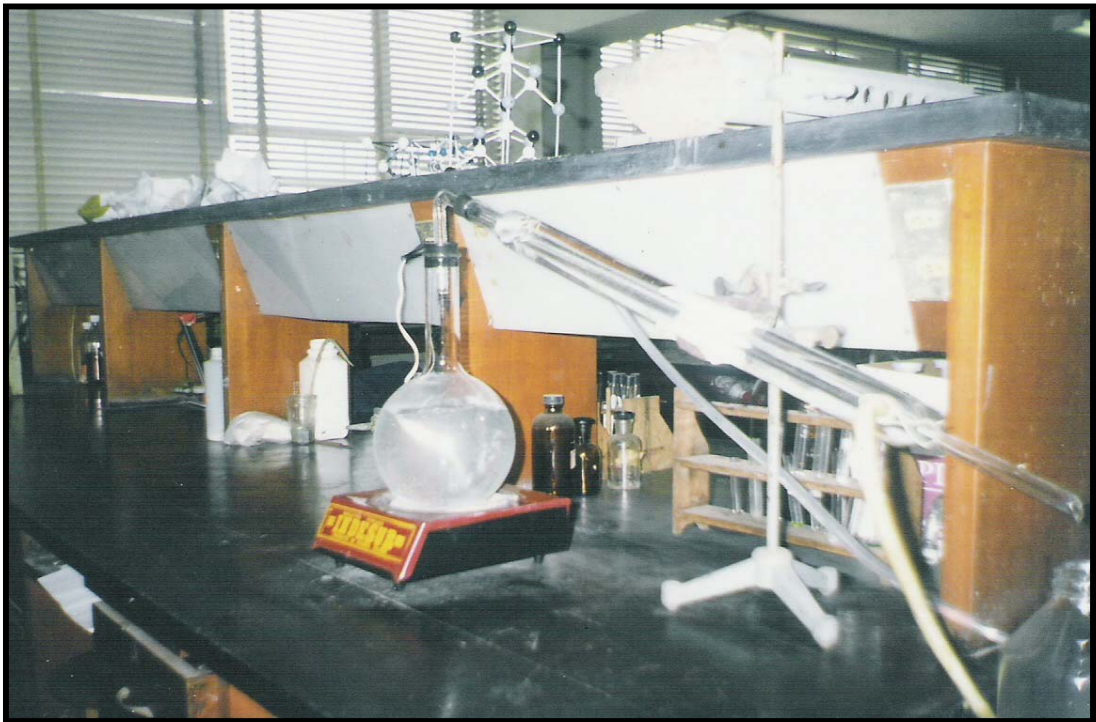
- * Límites máximos permisibles para operaciones con acabado metálico. Datos de la Revista Metal Finishing.

APENDICE D

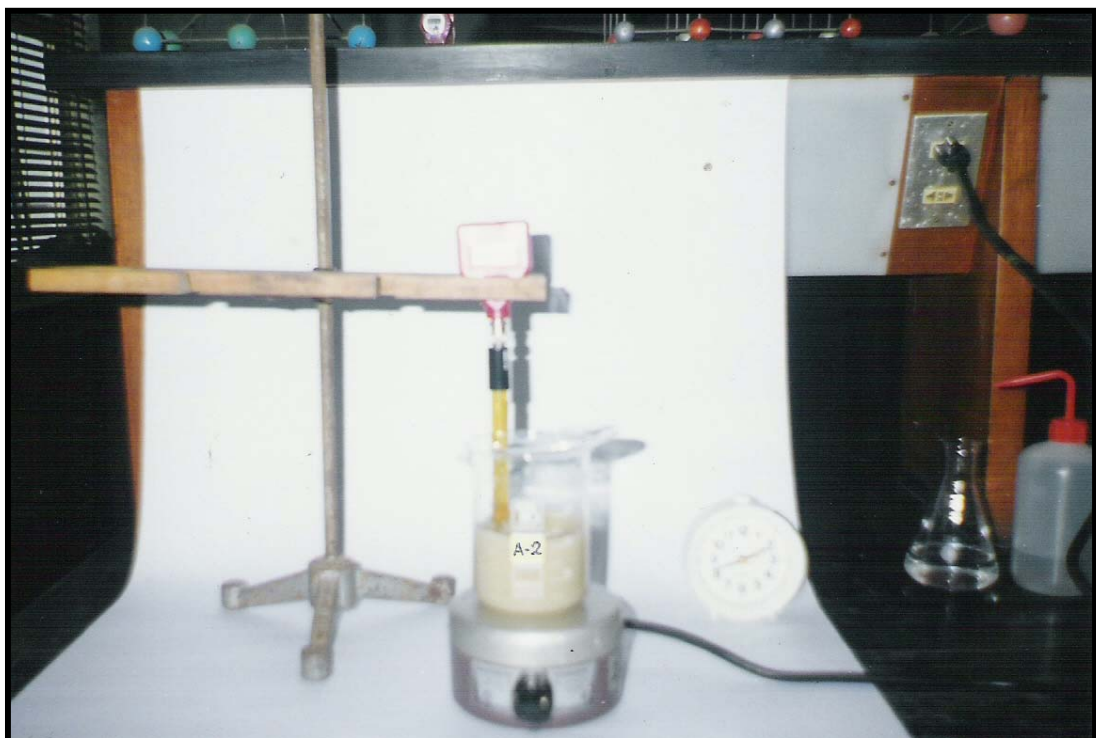
En ésta sección se muestran las fotos de la forma de trabajo, disposición de equipos así como fotos de las arcillas filtradas después del contacto con los efluentes de cinc y cobre.



ALMACENAMIENTO DE LAS ARCILLAS



EQUIPO PARA DESTILAR AGUA



DISPOSICIÓN DEL SISTEMA DE TRABAJO



SOLUCIONES EN REPOSO DESPUES DE SER AGITADAS



SOLUCIONES FILTRADAS